ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.,
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA,
T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

NEUNUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 4 ÜBERSICHTSTABELLEN UND 110 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1912

Inhalt des neunundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 20. Februar 1912.

Seite

Julius Wilhelm Brühl, Spektrochemie des Stickstoffs. VII. 1

G. Poma u. *B. Tanzi*, Über den Einfluss der Elektrolyte auf die Dissociationskonstante des Wassers 55

Richard Lorenz, Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. V. Bemerkungen über die Dissociation der geschmolzenen Salze 63

R. Marc, Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen. (VI. Mitteilung.) Mit 6 Figuren im Text 71

Otto Faust, Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die Verwandtschaft der innern Reibung von Flüssigkeiten mit ihrem Dampfdruck. Mit 6 Figuren im Text 97

Bücherschau.

Baur, E., Themen der physikalischen Chemie 126

Bauschinger, J., u. Peters, Logarithmisch-trigonometrische Tafeln mit acht Dezimalstellen. Erster Band. Tafel der achtstelligen Logarithmen aller Zahlen von 1—200000 . . . 124

Hinrichsen, W., u. K. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung 127

Keisermann, S., Der Portlandzement. Seine Hydratbildung und Konstitution 125

Kümmell, G., Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben 126

Pelet-Jolivet, L., Die Theorie des Färbeprozesses 124

Scholtz, M., Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. 1. Band. Anorganischer Teil 126

Speter, M., Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Band XV. 128

Staehler, A., Einführung in die anorganische Chemie. 127

Heft 2.

Ausgegeben am 19. März 1912.

Fritz Eisenlohr, Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. II. Die Konstanten des Stickstoffs 129

Bror Holmberg, Über Kationkatalyse. (I. Mitteilung.) 147

H. Freundlich u. *E. Posnjak*, Die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit als Adsorptionserscheinung. Mit 3 Figuren im Text. 168

Ernst Beckmann, Ebullioskopische Bestimmungen unter Heizen mit Wechselstrom 177

Wm. C. Mc C. Lewis, Beiträge zum Studium des flüssigen Zustands. II. Die Kompressibilität des Quecksilbers 185

Derselbe, Beiträge zum Studium des flüssigen Zustands. III. Über den Mechanismus der Verdampfung 196

Rud. Wegscheider, Über die Arbeitsleistung bei chemischen Umwandlungen . 223

Derselbe, Über Gleichgewichtskonstanten in heterogenen Systemen bei ungleichförmigem Druck 239

Aage Kirschner, Über die Löslichkeit des Silberrhodanids 245

250164

Bücherschau.

Seite

Betts, A. C., Bleiraffination durch Elektrolyse. Aus dem Englischen übersetzt von V. Engelhardt. Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd. XXXV 251
Dennstedt, W., Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse 248
Groth, P., Chemische Kristallographie. III. Teil. Aliphatische und hydroaromatische Kohlenstoffverbindungen 253
Helm, G., Grundlehren der höhern Mathematik 249
Herzog, A., Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden 248
Johnsen, Arrien, Wachstum und Auflösung der Kristalle 255
Jüptner, H. v., Das chemische Gleichgewicht auf Grund mechanischer Vorstellungen . . . 250
Leiser, R., Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen. (Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft. Nr. 4.) 254
Mecklenburg, W., Die experimentelle Grundlegung der Atomistik 254
Meyer, Julius, Die Allotropie der chemischen Elemente 252
Moser, A., Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie unter Mitwirkung von F. Haber. Monographien über angewandte Elektrochemie. XXXVI. Bd. 250
Oppenheimer, C., Die Fermente und ihre Wirkungen. I. Bd. 3. völlig neu bearbeitete Auflage. 252
Oettingen, A. von, Die Schule der Physik, besonders für das Selbststudium verfasst . . 255
Perrin, J., Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, deutsch von J. Donau. 248
Schenkel, M., Elektrotechnik. Ein Lehrbuch für Praktiker, Chemiker und Industrielle. Achte Auflage, vollständig neu bearbeitet 256
Smith, Alexander, Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie, deutsch von F. Haber und F. Hiller. 3. Auflage 253
Walden, P., Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge 249
Weyl, Th., Die Methoden der organischen Chemie. Ein Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium, bearbeitet mit vielen Fachgenossen. 3.—10. Lieferung 256

Heft 3.

Ausgegeben am 26. März 1912.

Leon Weissmann, Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse von Knallgas . . . 257
E. Rimbach u. *K. Weitzel*, Über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Mit 4 Figuren im Text. 279
Alfons Davidts, Die Wärmeausdehnung wässeriger Salzlösungen. Mit 21 Figuren und 4 Übersichtstabellen im Text 303
Joh. Plotnikow, Photochemische Studien. V. Lichtabsorptionsmessungen an Farbstoff- und Bromlösungen 357
C. Grieb, Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse des Wasserstoff- und Kohlenoxydknallgases 377

Bücherschau.

Arendt, Rudolf, Technik der anorganischen Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. Vierte, umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage von L. Doermer 384
Byk, A., Einführung in die kinetische Theorie der Gase. I. B.: Die idealen Gase 383
Kremann, R., Leitfaden der graphischen Chemie. Erläuterungen einiger wichtiger Schulbeispiele mit zusammenlegbaren Raummodellen und vielen Textfiguren 383
Mach, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. 4. vermehrte und durchgesehene Auflage 382
Nernst, W., u. A. Schönfliess, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefasstes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 6. vermehrte und verbesserte Auflage 382
Riesenfeld, E., Anorganisch-chemisches Praktikum, qualitative Analyse und anorganische Präparate. 2. Aufl. 382

Heft 4.

Ausgegeben am 10. April 1912.

Seite

G. v. Elissafoff, Über die Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte. Mit 6 Figuren im Text 385

R. Sahmen, Über ternäre Mischkristalle. Mit 27 Figuren im Text 421

A. Christoff, Über die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung 456

Richard Swinne, Zur Temperaturabhängigkeit der Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten 461

L. Tschugaeff u. *A. Ogorodnikoff*, Über Rotationsdispersion. IV. Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption und auf die Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Mit 3 Figuren im Text. 471

Julius Wilhelm Brühl †, Spektrochemie des Stickstoffs. IX. Ableitung der spektrochemischen Konstanten des Stickstoffs in heterozyklischen ungesättigten Systemen (Heterozyklenen) 481

Bücherschau.

Kohlrausch, Friedrich, Gesammelte Abhandlungen. Herausgegeben von Wilhelm Hallwachs, Adolf Heydweiller, Karl Strecker und Otto Wiener. Erster Band: Elektrizität, Wärme, Optik, absolute elektrische Messungen und Verschiedenes 511

Rechenberg, C. von, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation (Grundzüge einer allgemeinen Destillationslehre) 511

Heft 5.

Ausgegeben am 23. April 1912.

Niels Bjerrum, Die Dissociation und die spezifische Wärme von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen. Mit einer Figur im Text 513

Derselbe, Die Dissociation und die spezifische Wärme von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen. Mit einer Figur im Text 537

F. A. H. Schreinemakers u. *J. L. M. van der Horn van den Bos*, Das System Wasser—Phenol—Salzsäure bei 12°. Mit einer Figur im Text. 551

Derselbe u. *J. J. B. Deuss*, Das System Wasser—Alkohol—Manganosulfat. Mit 4 Figuren im Text 554

Ernst Beckmann, Druckregulatoren für ebullioskopische Versuche. Mit 9 Figuren im Text 565

Fritz Flügel, Über Gefrierpunktsbestimmungen stark verdünnter wässeriger Lösungen. (Auszug aus der Dissertation.) Mit einer Figur im Text . . 577

A. Hantzsch u. *Kurt Voigt*, Über Absorptionsspektra der Nitroverbindungen im Ultraviolett 592

W. A. Roth, Kryoskopische Präzisionsmessungen. I. Nitrate einwertiger Metalle. 599

Hj. Johansson, Reaktionsgeschwindigkeiten bei Einwirkung verschiedener Basen auf halogensubstituierte Säuren. (1. Mitteilung.) 621

P. Lasareff, Zu meiner Arbeit: Über das Ausbleichen von Methylenblau im sichtbaren Spektrum 638

K. Gebhard, Über das Ausbleichen von Methylenblau im sichtbaren Spektrum. 639

Heft 6.

Ausgegeben am 21. Mai 1912.

Seite

Joh. Plotnikow, Photochemische Studien. VI. Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von Brom. Mit einer Figur im Text 641

H. R. Kruyt, Das Gleichgewicht Fest—Flüssig—Gas in binären Mischkristallsystemen. (Erste Mitteilung.) Mit 10 Figuren im Text 657

S. Lussana, Über den Einfluss von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Körber 677

H. Freundlich u. *Marion B. Richards*, Über die Kinetik der Umwandlung von Chloralkylaminen in heterozyklische Verbindungen. II. 681

P. Walden u. *R. Swinne*, Beiträge zur Kenntnis der Kapillaritätskonstanten von flüssigen Estern. Mit 5 Figuren im Text 700

Aage Kirschner, Über die Dimorphie der Ölsäure. Mit einer Figur im Text. 759

Bücherschau.

Curie, Madame P., Traité de Radioactivité. 2 Bände 762

Spektrochemie des Stickstoffs. VII[1]).

Von

Julius Wilhelm Brühl †[2]).

(Eingegangen am 17. 11. 11.)

Homologe Reihen.

Frühere Untersuchungen homologer, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Halogenen bestehender Körper hatten ergeben, dass der Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 bei allen *aliphatischen* Verbindungen ein sehr konstantes Inkrement sowohl hinsichtlich der Refraktion, als auch der Dispersion entspricht[3]). Als Mittelwerte des Inkrements (r) von $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ für den Zuwachs von CH_2 in bezug auf die Spektrallinien des Wasserstoffs α und γ und die Natriumlinie D war gefunden worden:

	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
$(r)\,CH_2$	4·57	4·60	0·11

Nur spärlich war das damals vorliegende Beobachtungsmaterial an *ungesättigten* Verbindungen, olefinischen und aromatischen. Doch hatte sich schon nachweisen lassen, dass, namentlich bei den Benzolderivaten, das *Refraktions*inkrement für CH_2 nicht ganz so konstant wie in den aliphatischen Reihen und meistens etwas höher ist (im Mittel etwa $r_\alpha = 4{\cdot}72$). Hinsichtlich der *Dispersion*, $r(\gamma - \alpha)$, zeigten sich aber verwickeltere Verhältnisse und ein Mangel genügender Konstanz der Zahlenwerte bei den ungesättigten Verbindungen.

[1]) Diese vorliegende und die folgende Abhandlung: Spektrochemie des Stickstoffs VII und VIII, stammen aus dem literarischen Nachlass J. W. Brühls, in dem sie sich fast völlig druckfertig vorfanden. Zusammen mit den sechs früheren Arbeiten über die optischen Konstanten des Stickstoffs liegt nun auf diesem Gebiet in den Brühlschen Arbeiten ein abgeschlossenes Ganzes vor. Im Sinne Brühls werden seine Ausführungen ohne weitere Zusätze zum Drucke gegeben, obwohl auf Grund jüngerer Arbeiten auf dem Gebiete der Spektrochemie sich Mancherlei einwenden liesse.

Greifswald, im November 1911. Fritz Eisenlohr.

[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 193, 226, 497, 512 (1895); **22**, 373 (1897); **25**, 577 (1898).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie, **7**, 157 ff. (1891).

Nachdem seither durch meine Untersuchungen ein reiches Beobachtungsmaterial angesammelt worden ist, war es möglich, die fundamentale Frage der optischen Homologie auch für die Stickstoffverbindungen zu prüfen. Bei der Kompliziertheit der Erscheinungen, welche die Multivalenz und die mannigfaltige Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs von vornherein erwarten liess, und welche auch durch alle bisherigen Erfahrungen bestätigt worden ist, war es von Bedeutung festzustellen, ob und inwieweit die spektrochemische Grundregel der Homologie auch bei den Stickstoffverbindungen Geltung hat.

In meinen vorhergehenden Abhandlungen, in welchen die spektrochemischen Konstanten des Stickstoffs in gewissen grossen Klassen von Körpern abgeleitet worden sind: nämlich in den primären, sekundären und tertiären Aminen, den Nitrilen, Cyanamiden, Aldoximen und Ketoximen, Nitraten, Nitriten und Nitroverbindungen, den Amiden und Urethanen, primären und sekundären Nitramiden und Nitromethanen, den Nitrosaminen, Hydrazinen usw., wäre Gelegenheit gewesen, die Homologieregel an einem umfangreichen Material von Stickstoffverbindungen zu prüfen. Es ist dies aber unterblieben, weil die nachgewiesene Konstanz der spektrochemischen Werte des Stickstoffs in jeder einzelnen dieser homologen Reihen verhältnismässig einfach zusammengesetzter Körper implicite auch die Gültigkeit der optischen Homologieregel für diese Verbindungen, insbesondere die aliphatischen, beweist[1]). Wir werden also auf die besondere numerische Darlegung der Gültigkeit der optischen Homologieregel bei den aliphatischen Stickstoffverbindungen verzichten dürfen[2]). Aber in der Folge werden wir es mit Körpern komplizierterer Art zu tun haben, vorzugsweise mit ungesättigten und mit solchen, deren Struktur an die der aromatischen Verbindungen erinnert und zum Teil sogar noch strittig ist. Bei der Diskussion von Substanzen solcher Art ist es geboten, zunächst festzustellen, ob und inwieweit auch bei ihnen noch die spektrochemische Grundregel zutrifft, um so mehr, als wie schon oben erwähnt, bereits die einfachern, stickstoffreien Verbindungen ungesättigten und aromatischen Charakters bestimmte Abweichungen oder Modifikationen erkennen lassen.

In der folgenden Tabelle 1 sind fünfzehn Gruppen solcher, den ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 497 ff., 512 ff. (1895); **25**, 577 ff. (1899).

[2]) Für eine etwa in spätern Zeiten vorzunehmende Neuberechnung der Atomrefraktionen und -dispersionen der Elemente und insbesondere für eine Neuberechnung der spektrochemischen Äquivalente der Zusammensetzungsdifferenz von CH_2, würden die von mir untersuchten Stickstoffverbindungen ein sehr reiches und unbedingt heranzuziehendes Beobachtungsmaterial liefern.

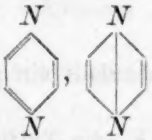
Tabelle 1. **Homologe Reihen.**

Nr.	Substanz	Bruttoformel	M_α	Differ. CH_2	M_D	Differ. CH_2	$M_\gamma - M_\alpha$	Differ. CH_2
A								
V 147, 206	Pyrazin (Mittel aus 3 Beob., bei 60—70°, und in Lösung	$C_4H_4N_2$	22·44		22·63		1·15	
V 156	Methylpyrazin (Mittel aus 2 Beobachtungen)	$C_5H_6N_2$	26·90	4·46	27·12	4·49	1·35	0·20
I 67	2-, 5-Dimethylpyrazin	$C_6H_8N_2$	31·93	5·03	32·19	5·07	1·58	0·23
I 98	2-, 5-, 3-Dimethyläthylpyrazin	$C_8H_{12}N_2$	41·29	4·68	41·52	4·67	1·82	0·12
B								
V 207	Äthenyläthylenamidin (Lösung)	$C_4H_8N_2$	24·29	4·47	24·43	4·50	0·84	0·11
V 169	*n*-Butenyläthylenamidin	$C_6H_{12}N_2$	33·23		33·42		1·06	
C								
V 149	Dimethylfurazan	$C_4H_6ON_2$	23·68	4·57	23·98	4·59	0·66	0·11
V 157	Äthylmethylfurazan	$C_5H_8ON_2$	28·43		28·57		0·77	
D								
V 144	Acetimidoäthyläther	C_4H_9ON	24·23	4·39	24·35	4·41	0·64	0·11
V 154	Propionimidoäthyläther	$C_5H_{11}ON$	28·62	4·46	28·76	4·48	0·75	0·10
V 184	Isocapronimidoäthyläther	$C_8H_{17}ON$	41·99		42·20		1·05	
E								
I 38	Pyridin (Mittelwerte aus 3 Präparaten)	C_5H_5N	23·90		24·09		1·07	
I 52	α-Methylpyridin (Mittel aus 3 Präparaten)	C_6H_7N	28·76	4·86	28·98	4·89	1·25	0·18
I 53	β-Methylpyridin	C_6H_7N	28·66	4·59	28·88	4·62	1·25	0·12
I 78	β-Äthylpyridin	C_7H_9N	33·35	4·69	33·60	4·72	1·37	0·12
F								
I 41	Piperidin	$C_5H_{11}N$	26·52		26·65		0·72	
I 59	α-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	31·16	4·64	31·32	4·67	0·84	0·12
I 60	β-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	31·12	4·34	31·27	4·35	0·84	0·10
I 80	β-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	34·50	4·38	35·67	4·40	0·94	0·10
I 94	α-Propylpiperidin (Coniin) (Mittel aus 2 Präparaten)	$C_8H_{17}N$	40·31	4·81	40·51	4·84	1·08	0·14
I 110	α-Isobutylpiperidin (Homoconiin)	$C_9H_{19}N$	44·76	4·45	44·98	4·47	1·20	0·12
G								
V 170	Dimethylketazin	$C_6H_{12}N_2$	35·74	4·62	35·98	4·64	1·41	0·11
V 187	Äthylmethylketazin	$C_8H_{16}N_2$	44·97		45·26		1·63	

Tabelle 1 (Fortsetzung). **Homologe Reihen.**

Nr.	Substanz	Bruttoformel	M_α	Differ. CH_2	M_D	Differ. CH_2	$M_\gamma - M_\alpha$	Differ. CH_2
H								
I 58	*ν*-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	31·58	4·61	31·74	4·64	0·90	0·13
I 79	*ν*-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	36·19		36·38		1·03	
I								
V 164	Propylpropylidenamin	$C_6H_{13}N$	32·28	4·71	32·44	4·74	0·93	0·12
V 199	Isoamylisoamilidenamin	$C_{10}H_{21}N$	51·13		51·39		1·42	
K								
V 175	Triformalmethylamin	$C_6H_{15}N_3$	38·52	4·54	38·72	4·57	1·16	0·11
V 192	Triformaläthylamin	$C_9H_{21}N_3$	52·14	4·61	52·44	4·62	1·50	0·10
V 202	Triformalpropylamin	$C_{12}H_{27}N_3$	65·97		66·30		1·80	
L								
V 185	Chinoxalin	$C_8H_6N_2$	39·99	4·79	40·45	4·86	3·03	0·41
V 191	Toluchinoxalin	$C_9H_8N_2$	44·78		45·31		3·44	
M								
V 188	Methylmethenylphenylenamidin	$C_8H_8N_2$	39·73	4·76	40·09	4·79	2·16	0·18
V 200	Äthyläthenylphenylenamidin	$C_{10}H_{12}N_2$	49·24	4·66	49·66	4·69	2·52	0·16
V 201	Propylpropenylphenylenamidin (Mittel aus 2 Beobachtungen)	$C_{12}H_{16}N_2$	58·56		59·04		2·83	
N								
I 100	Chinolin	C_9H_7N	41·38	4·74	41·83	4·79	2·74	0·24
V 193	*Bz*-1-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	46·12		46·62		2·98	
V 194	*Bz*-2-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	46·27	4·89	46·77	4·94	3·02	0·28
V 195	*Bz*-3-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	46·38	5·00	46·88	5·05	3·03	0·29
I 112	*Py*-1-Methylchinolin (Chinaldin)	$C_{10}H_9N$	46·50	5·12	47·00	5·17	3·02	0·28
O								
I 101, V 189	Isochinolin (Mittel aus 3 Beobachtungen)	C_9H_7N	40·98	4·58	41·41	4·62	2·65	0·20
V 197	*α*-Methylisochinolin	$C_{10}H_9N$	45·56		46·03		2·85	
P								
I 103	*μ*-Phenyloxazolin	C_9H_9ON	42·34	4·90	42·70	4·93	2·12	0·17
I 113	*β*-Methyl-*μ*-phenyloxazolin	$C_{10}H_{11}ON$	47·24		47·63		2·29	

schiedenartigsten Reihen angehöriger homologer, nicht aliphatischer, stickstoffhaltiger Körper zusammengestellt. Diese Gruppen sind nach dem M. M. Richterschen System, also mit wachsender Anzahl von *C* usw. angeordnet. In der ersten Vertikalkolumne ist für jede Substanz die Nummer angegeben, unter welcher sie in meinen frühern Abhandlungen I und V angeführt und chemisch und physikalisch beschrieben worden ist[1]). Mit *M* ist die Molrefraktion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$, also mit $M_\gamma - M_\alpha$ wie üblich die Differenz der Molrefraktionen, oder die Moldispersion, in dem Strahlungsbezirk der Wasserstofflinien γ und α bezeichnet.

In der Abteilung A finden wir das Pyrazin und drei seiner Homologen. Die bei dem erstern Körper angegebenen Beobachtungswerte M_α, M_D und $M_\gamma - M_\alpha$ sind das Mittel aus drei besondern Bestimmungen, wovon, da die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, zwei im geschmolzenen Zustande (bei ca. 60—70°) und eine in alkoholischer Lösung ausgeführt wurde, welche drei Messungen, wie a. a. O. zu finden ist, eine sehr befriedigende Übereinstimmung ergeben. Die Konstanten der nächst höhern Homologen, des Methylpyrazins, sind das Mittel aus zwei Reihen von unabhängigen Bestimmungen. Für die folgenden Homologen, Dimethylpyrazin und Dimethyläthylpyrazin lag je eine Serie von Beobachtungen vor. — Es ergibt sich, dass in dieser homologen Reihe das Inkrement der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 in bezug auf die Molrefraktion M_α und M_D hinlänglich konstant ist, und von den früher festgestellten Standardwerten bei den aliphatischen stickstofffreien Körpern ($M_\alpha = 4{\cdot}57$, $M_\gamma = 4{\cdot}60$) nicht wesentlich abweicht. Deutlich inkonstant ist dagegen das Inkrement für die Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$ und entspricht nur in einem Falle dem frühern Grundwert 0·11, während in den beiden übrigen Fällen nahezu doppelte Werte auftreten. — Die Pyrazine sind bekanntlich an die aromatischen Verbindungen erinnernde Substanzen von strittiger Konstitution, denen u. a. die Formeln  , usw. zugeschrieben werden.

Die Abteilung B der Tabelle 1 enthält ein Paar homologer Amidine, ungesättigte Körper der Struktur $R.C\begin{matrix}NR\\ \diagup\\ \diagdown\\ NHR\end{matrix}$, bei welchen wir

[1]) I. Abhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 193 (1895); V. Abhandlung: loc. cit. **22**, 373 (1897).

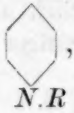
indessen, ungeachtet ihres ungesättigten Charakters, eine vollkommene Übereinstimmung der Refraktions-, als auch der Dispersionsinkremente für CH_2 finden.

Die Abteilung C enthält zwei homologe Furazane, denen die Struktur $\begin{matrix} R.C=N \\ | \\ R.C=N \end{matrix}\!\!>O$ beigelegt wird, und welche ungeachtet dieser an die Benzolverbindungen erinnernden ringförmigen Beschaffenheit doch optisch vollkommen normal homolog sind.

In der Abteilung D befinden sich drei Imidoäther, Körper von der Form $HN=C<^{R}_{OR}$. Auch diese ungesättigten Verbindungen folgen der Homologieregel durchgehends, obwohl, wie wir später sehen werden, ihr spektrochemisches Verhalten ein eigenartiges ist.

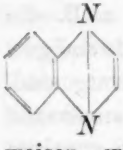
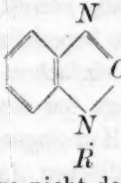
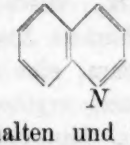
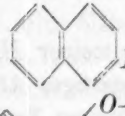
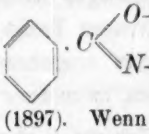
Die Abteilung E, mit Pyridin und seinen Homologen, deren Glieder einer besonders sorgfältigen Untersuchung unterzogen wurden, zeigt in bezug auf Refraktion von der Normalität kaum abweichende, ein wenig höhere Werte, etwas höhere betreffs der Dispersion nur in einem Falle. Auch bei diesen benzolähnlichen Verbindungen ist die innere Struktur unentschieden: oder: usw.

Die Abteilung F, die homologe Reihe der Piperidine enthaltend, alizyklinische Verbindungen: , von den gesättigten, aliphatischen Körpern ähnlichem Charakter, zeigt sowohl hinsichtlich Refraktion wie Dispersion vollständigste Normalität.

Die Abteilungen G, H und I, in welchen die Ketazine, $R_2C=N.N=CR_2$, ν-Alkylpiperidine,  , und die Alkylalkylidenamine, $R.N=CHR$, aufgenommen sind, ergeben ebenfalls ein gänzlich normales optisches Verhalten.

Ebenso sind die Glieder der Abteilung K, die Triformalalkylamine, $RN<\begin{matrix} CH_2.\dot{N}R \\ CH_2.\dot{N}R \end{matrix}\!\!>CH_2$, spektrochemisch durchaus homolog be-

funden worden. Wegen des alizyklischen Charakters dieser Verbindungen war freilich Normalität zu erwarten gewesen, überraschend war hier aber die grosse Genauigkeit in der Übereinstimmung der CH_2-Inkremente mit den Standardwerten, da über die Reinheit und Homogenität dieser Körper sich Zweifel erhoben hatten[1]).

Die übrigen fünf Reihen zeigen alle mehr oder minder deutliche Abweichungen, immer am stärksten hervortretend bei der Dispersion. So namentlich in der Serie L, wo die Chinoxaline: oder:  usw., ein sehr erheblich grösseres Dispersionsinkrement aufweisen, während die Refraktionswerte nur wenig angewachsen sind. In der Abteilung M, bei den Phenylenamidinen:  erreicht die Abweichung hinsichtlich der Dispersion lange nicht den Grad wie bei den naphtalinartigen Chinoxalinen, ist aber immerhin merklich, und zwar sind die Inkremente ebenfalls über normal, betreffs der Refraktion aber wieder nur wenig grösser. In der Serie N, bei den Chinolinen:  oder: usw., welche bei ihrem chemischen Verhalten und in ihrer Struktur wieder an die Chinoxaline und die Naphtalinverbindungen erinnern, sehen wir dementsprechend auch wieder höhere Dispersionsinkremente, während die Refraktion auch hier nur ein schwaches Anwachsen erkennen lässt. Ähnliches ergibt sich in der Abteilung O, bei den Isochinolinen:  , und in der letzten, Serie P, bei den Phenyloxazolinen:  ,

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 381, 384, 387 (1897). Wenn die betreffenden Präparate, wie nicht unwahrscheinlich, Beimengungen von Polymeren enthielten, so wäre deren Prozentgehalt ein annähernd gleicher gewesen.

wo gleichfalls die Refraktionswerte die Normalität nur wenig, die Dispersionswerte sie aber beträchtlich überschreiten.

Fasst man das Gesamtresultat dieser vergleichenden Untersuchung homologer Reihen zusammen, so ergibt sich, dass die alizyklischen Stickstoffverbindungen, wie z. B. die Piperidine usw., ebenso wie die aliphatischen stickstoffhaltigen Körper, Amine, Nitrile usw., und wie die stickstoffreien Verbindungen aliphatischer Art, sich spektrochemisch gänzlich normal verhalten, und dieselben Standardwerte für den Refraktions- und den Dispersionszuwachs des Zusammensetzungsinkrements CH_2 aufweisen. Dieselbe Normalität zeigen auch die ungesättigten homologen Stickstoffverbindungen linearer Struktur, wie z. B. die Amidine, Imidoäther, Ketazine usw. Aber auch die ringförmigen ungesättigten Homologen verhalten sich, insofern sie einkernig sind, wie die Pyrazine, Furazane, Pyridine, spezifisch völlig oder annähernd normal. Diese einkernigen ringförmigen Stickstoffverbindungen erweisen sich also, soweit das vorliegende Beobachtungsmaterial zu solchem Schlusse berechtigt, noch in vollkommenerem Grade optisch regelmässig als die einfachen aromatischen Körper. Wie aber mit der Kombination der Ringe bei den stickstofffreien Substanzen, z. B. dem Naphtalin und seinen Homologen, die Abweichungen merklich zunehmen, so auch bei der zyklischen Akkumulierung der stickstoffhaltigen Gebilde. Die mit Benzolresten kombinierten mehrkernigen stickstoffhaltigen Verbindungen, wie die Chinoxaline, Phenylenamidine, Chinoline usw., zeigen etwas erhöhte Refraktionsinkremente, namentlich aber merklich höhere Dispersionsinkremente für die Homologiedifferenz CH_2. Hieraus folgt, dass bei Anwendung auf Körper dieser Art die üblichen Atomrefraktionen und -dispersionen, insbesondere aber die letztern, eine nicht so vollkommene Übereinstimmung mit der Beobachtung ergeben können als bei einfacher zusammengesetzten Verbindungen. Immerhin halten sich die vorkommenden Abweichungen, wie wir weiter unten nachweisen werden, in mässigen Grenzen, namentlich in bezug auf die Refraktion.

Isomere Körper.

In meiner II. Abhandlung[1]) habe ich bereits den Einfluss verschiedenartiger Atomgruppierung auf die physikalischen Eigenschaften einer grossen Reihe empirisch gleich zusammengesetzter Stickstoffverbindungen eingehend erörtert, und zwar auf Grund des damals vorliegenden, in meiner I. Abhandlung[2]) publizierten Beobachtungsmaterials.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 226 (1895).
[2]) Loc. cit. **16**, 193 (1895).

Seither ist durch das in der V. Abhandlung[1]) zusammengetragene weitere Experimentalwerk eine umfangreiche Menge neuer Isomeriefälle hinzugekommen, und es wird nicht ohne Interesse sein, dieselben hier, wenn auch kürzer, ebenfalls einer Diskussion zu unterziehen. Früher aufgefundene Gesetzmässigkeiten werden sich hierdurch auf ihre Gültigkeit weiter prüfen und neue Tatsachen und Beziehungen auffinden lassen, welche für unsere folgenden Betrachtungen nicht ohne Bedeutung sein werden.

In der Tabelle 2 sind die hier zu besprechenden Isomerieerscheinungen in 13 Gruppen zusammengestellt. Das Arrangement ist ein ähnliches wie in der vorhergegangenen Tabelle 1. Es ist in der ersten Vertikalkolumne wieder die betreffende Abhandlung und zugehörige Nummer der Versuchsreihen angegeben, und wird mit Hilfe solcher Hinweise jedes erforderliche Nachschlagen und Kontrollieren hinsichtlich der Eigenschaften und der Konstanten des entsprechenden Versuchsobjekts erleichtert. In der zweiten Vertikalkolumne findet man den Namen des diskutierten Körpers und die gebräuchlichsten der ihm zugeschriebenen Strukturformeln, in der dritten Spalte die empirische Formel und in den weitern Kolumnen die Molrefraktion M_α, M_D nebst der Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$, soweit solche bestimmt wurde.

In der Abteilung A finden wir Äthylendiamin und as. Dimethylhydrazin, und es ergibt sich, dass die Konstanten des letztgenannten Isomeren, wenn auch nicht sehr bedeutend, so doch merklich und durchgehends grösser sind. Die Konstitutionsformeln der beiden Körper erklären diese Erscheinung sofort; denn nach den frühern Erfahrungen sind die spektrochemischen Konstanten der primären Amine kleiner als die der isomeren sekundären, und die Konstanten dieses wieder kleiner als die der isomeren tertiären Amine[2]), was davon herrührt, dass sowohl Atomrefraktion wie -dispersion des Stickstoffs in den Aminen um so höher wird, je mehr seine Valenzen sich direkt mit Kohlenstoff absättigen[3]).

In der Gruppe B finden wir ein Oxim und ein isomeres Amid, nämlich Propionaldoxim und Dimethylformamid, eine bisher noch nicht besprochene Art von Isomerie, welche in erster Linie dadurch gekennzeichnet wird, dass das Oxim sich von einem sekundären Amin,

[1]) Loc. cit. **22**, 373 (1897).

[2]) Loc. cit. **16**, 238 (1895): Abhandlung II, Kapitel „Stammisomerie" der Amine.

[3]) Loc. cit. 505: Abhandlnng III, Kapitel: Stickstoffkonstanten der Amine verschiedener Klassen.

das Amid aber von einem tertiären Amin ableitet. Hiernach wäre, der obigen Gesetzmässigkeit entsprechend, zunächst zu erwarten, dass der letztgenannte Körper die höhern optischen Konstanten besitze. Das Gegenteil ist aber der Fall; und dies rührt augenscheinlich von der Gegenwart einer zweiten charakteristischen Verschiedenheit dieser beiden Arten von Verbindungen her: das erste Isomere enthält nämlich eine „Carbimbindung", d. h. eine sogenannte Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung, das zweite Isomere dafür eine „Carbonylbindung", d. h. doppelte Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Die erstere Bindungsweise ist aber allgemein optisch effektvoller als die zweite, und dieser Einfluss ist so überwiegend, dass, obwohl das Oxim ein Derivat eines sekundären Amins, das Amid aber ein solches eines tertiären ist, doch die Konstanten des Oxims die höhern werden, infolge eben der Anwesenheit der Carbimbindung. Ganz derselben Art von Superponierung zweier verschiedenartiger konstitutiver Einflüsse begegnen wir wieder in der Gruppe E. Hier finden wir sowohl ein Aldoxim (Isobutyraldoxim) als auch ein Ketoxim (Methyläthylketoxim), welche isomer sind mit einem Amid, nämlich mit Dimethylacetamid. Und der Effekt ist genau der nämliche wie im obigen Isomeriefalle: das Amid zeigt die geringern Konstanten. Zur Herabdrückung der Konstanten des Amids in beiden Isomeriegruppen trägt sogar noch ein dritter (wenn auch minder wirksamer) Umstand bei. Es ist nämlich früher schon von mir nachgewiesen worden, dass die Bindung einer Carbonylbindung $C=O$ direkt an dem Stickstoff eines Ammoniakderivats die Konstanten des Stickstoffatoms verkleinert[1]). Ein Amin zeigt somit höhere Konstanten des Stickstoffs als das entsprechende Amid, z. B. Äthylamin, $CH_3.CH_2.NH_2$, höhere als Acetamid, $(CH_3.C=O).NH_2$; die Oxydation der am Stickstoff gebundenen Gruppe CH_2 zu CO hat also einen ähnlichen Effekt wie der Übergang von einem Amin höherer zu einem solchen niederer Ordnung, oder wie eine Verminderung der mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigten Kohlenstoffmenge. Als Resultate der hier vollkommen übersehbaren drei verschiedenartigen konstitutiven Einflüsse, ergibt sich, dass den Oximen die höhern optischen Werte zukommen müssen, obwohl diese Abkömmlinge sekundärer Abkömmlinge sekundärer Amine, die genannten isomeren Amide aber Derivate tertiäre Amine sind. — Diese hier eben diskutierten Isomeriefälle sind besonders lehrreich wegen ihrer verhältnismässigen Einfachheit und Durchsichtigkeit, zufolge welcher sich die Ursachen der Umkehrung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 586 (1898); VI. Abhandlung, Kapitel „Amide und Urethane".

Tabelle 2. **Isomere Körper.**

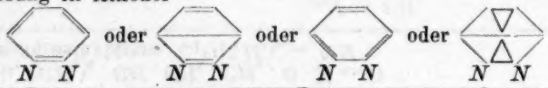
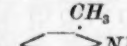
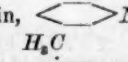
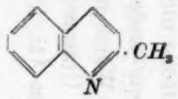
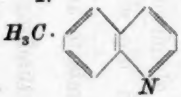
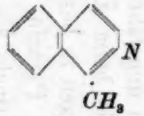
Nr.	Substanz	Bruttoformel	M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$
A					
I 11	Äthylendiamin, $H_2N.CH_2.CH_2.NH_2$	$C_2H_8N_2$	18·12	18·22	0·52
V 137	as. Dimethylhydrazin, $H_2N.N(CH_3)_2$	„	18·58	18·68	0·60
B					
I 21	Propionaldoxim (*Eykman*), $C_2H_5.CH=N.OH$	C_3H_7ON	20·32	—	—
	„ (*Trapesonzjanz*)	„	20·19	20·32	—
V 139	Dimethylformamid, $(CH_3)_2N.CH=O$	„	19·74	19·86	0·65
C					
I 35	Äthylencyanid, $N\equiv C.CH_2.CH_2.C\equiv N$	$C_4H_4N_2$	20·31	20·40	0·48
V 147	Pyrazin, $t = 60·9°$,	„	22·45	22·64	1·15
	„ $t = 66·1°$	„	22·56	22·76	1·14
V 206	„ Lösung in Alkohol	„	22·30	22·49	1·16
V 148	Pyridazin, 	„	21·98	22·15	0·99
D					
I 27	Sekund. Butylamin, $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_3$	$C_4H_{11}N$	23·95	24·07	0·63
I 28	Isobutylamin, $(CH_3)_2CH.CH_2.NH_2$	„	23·87	23·98	0·62
V 146	Tertiärbutylamin, $(CH_3)_3C.CH_2.NH_2$	„	24·08	24·20	0·64
I 29	Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$	„	24·07	24·20	0·66
E					
I 31	Isobutyraldoxim, $C_3H_7.CH=N.OH$	C_4H_9ON	24·80	24·94	0·76
	„ (*Trapesonzjanz*)	„	24·97	25·12	—
I 32	Methyläthylketoxim (*Trapesonzjanz*), $(CH_3)(C_2H_5)C=N.OH$	„	24·83	24·97	—
V 145	Dimethylacetamid, $CH_3.C=O.N(CH_3)_2$	„	24·10	24·23	0·74
V 144	Acetimidoäthyläther, $CH_3.C(OC_2H_5)=NH$	„	24·23	24·35	0·64
F					
I 49	Isoamylamin, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH_2$	$C_5H_{13}N$	28·53	28·66	0·72
V 153	Norm. Butylmethylamin, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH(CH_3)$	„	28·61	28·76	0·76

Tabelle 2 (Fortsetzung). **Isomere Körper.**

Nr.	Substanz	Bruttoformel	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
G					
I 43	Isovaleraldoxim, $C_4H_9 . CH = N . OH$	$C_5H_{11}ON$	29·55	29·71	0·86
	„ (*Trapesonzjanz*)	„	29·43	29·60	
I 44	Diäthylketoxim, $(C_2H_5)_2C = N . OH$	„	29·35	29·51	0·85
	„ (*Trapesonzjanz*)	„	29·27	29·43	
I 45	Methylpropylketoxim, $(CH_3)(C_3H_7)C = N . OH$	„	29·42	29·56	
V 154	Propionimidoäthyläther, $C_2H_5 . C(OC_2H_5) = NH$	„	28·62	28·76	0·75
H					
I 46	Nitroisopentan, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . N<^{O}_{O}>$	$C_5H_{11}O_2N$	30·57	30·72	0·86
I 47	Isoamylnitrit, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . O . N = O$	„	31·44	31·61	0·93
V 155	Imidokohlensäureäthyläther, $C(OC_2H_5)_2 = NH$	„	30·38	30·53	0·77
I					
V 169	Norm. Butenyläthylenaminidin, $C_3H_7 . C<^{N - CH_2}_{NH . CH_2}$	$C_6H_{12}N_2$	33·23	33·42	1·06
V 170	Dimethylketazin, $(CH_3)_2C = N . N = C(CH_3)_2$	„	35·74	35·98	1·41
K					
I 59	α-Methylpiperidin, 	$C_6H_{13}N$	31·16	31·32	0·84
I 60	β-Methylpiperidin, 	„	31·12	31·27	0·84
I 58	ν-Methylpiperidin,	„	31·58	31·74	0·90
V 164	Propylpropylidenamin, $C_3H_7 . N = CH . C_2H_5$	„	32·28	32·44	0·93
L					
I 95	Methylhexylketoxim, $(CH_3)(C_6H_{13})C = N . OH$	$C_8H_{17}ON$	43·36	43·59	1·20
	„ (*Trapesonzjanz*)	„	43·26	43·48	—
I 96	Önanthaldoximmethyläther, $C_6H_{13} . CH = N . OCH_3$	„	43·34	43·55	1·24
V 184	Isocapronimidoäthyläther, $C_5H_{11} . CH(OC_2H_5) = NH$	„	41·99	42·20	1·05

M					
I 112	*α*-Methylchinolin (Chinaldin), 	$C_{10}H_9N$	46·50	47·00	3·02
V 193	*Bz*-1-Methylchinolin,	„	46·12	46·62	2·98
V 194	*Bz*-2-Methylchinolin,	„	46·27	46·77	3·02
V 195	*Bz*-3-Methylchinolin, 	„	46·38	46·88	3·03
V 197	*α*-Methylisochinolin, 	„	45·56	46·03	2·85
N					
I 114	ac. Tetrahydro-*β*-naphtylamin,	$C_{10}H_{13}N$	45·88	46·20	1·88
I 115	ar. Tetrahydro-*α*-naphtylamin,	„	46·66	47·04	2·20
V 198	*ν*-Methyltetrahydrochinolin (Kairolin),	„	47·57	48·02	2·58

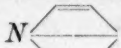
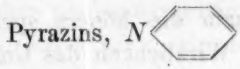
der auf den ersten flüchtigen Blick zu erwartenden Grössenordnung der Konstanten völlig klar erkennen lassen. Sie demonstrieren aber zugleich die Mannigfaltigkeit der konstitutiven Einflüsse, welche für das optische Verhalten der Stickstoffverbindungen in Betracht kommen, und auch der Natur der Sache nach, infolge der Kompliziertheit der chemischen Beschaffenheit, in Wirksamkeit treten müssen, aber bei eingehender Würdigung in der Regel auch in Rechnung gezogen werden können.

In der Gruppe C begegnen wir wieder andern und sehr interessanten Isomeriefällen. Es zeigt sich, dass das Äthylencyanid bei weitem die geringsten Konstanten aufweist, die grössten besitzt das Pyrazin, während dem Pyridazin merklich kleinere Werte zukommen. Am auffallendsten sind die Unterschiede hinsichtlich der Dispersion, welche bei dem Pyridazin ungefähr doppelt, bei dem Pyrazin annähernd $2^1/_2$mal so gross sind wie beim Äthylencyanid. Hieraus ergeben sich bemerkenswerte Folgerungen in bezug auf die Konstitution des Pyrazins und Pyridazins. Für das Pyrazin werden gewöhnlich die drei in der Tabelle 2 angeführten Formeln als gleichwertig betrachtet. Das spektrochemische Verhalten schliesst nun die eine derselben, nämlich die

sofort auf das bestimmteste aus. Denn ein Körper dieser Art, mit ausschliesslich einfachen Bindungen, müsste notwendig niedrigere Konstanten aufweisen wie das zwei ungesättigte Gruppen enthaltende Äthylencyanid, während tatsächlich das Gegenteil der Fall ist. (Wir sprechen hier nicht von der einer experimentellen Kontrolle nicht zugänglichen sogenannten zentrischen Formel.) Die beiden andern Strukturschemata des Pyrazins scheinen zunächst in gleicher Weise mit dem spektrochemischen Verhalten vereinbar, d. h. mit dem Umstande, dass die Konstanten des Pyrazins weit grösser sind wie die des Äthylencyanids. Denn nach der Formel

wären im Pyrazin ebenso wie im Äthylencyanid beide Stickstoffatome mit allen Valenzen an Kohlenstoff gebunden, aber diese Pyrazinformel weist zwei Carbimbindungen auf und ferner eine Äthylenbindung, während statt dessen im Äthylencyanid, $N{\equiv}C.CH_2.CH_2.C{\equiv}N$, nur zwei Cyanbindungen vorhanden sind. Nach meinen frühern Untersuchungen[1]) ist aber die Carbimbindung (in den Oximen) optisch viel wirkungsvoller als die Cyanbindung, und dies allein würde, abgesehen von dem Inkrement, welches hier noch infolge der vorhandenen Äthylenbindung hinzukäme,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 512 ff. 523 (1895); IV. Abhandlung, Kapitel „Oxime und Cyanverbindungen".

hinreichen, um die grössern Konstanten des Pyrazins zu erklären. In dem zweiten Pyrazinschema,  , wären (anstatt zweier Cyanbindungen) zwei Äthylenbindungen vorhanden, und wegen der viel stärkern optischen Wirkung der letztern Bindungsart müssten also die Konstanten des Pyrazins auch in diesem Strukturfalle beträchtlich grösser sein als die des Äthylencyanids. — Für das Pyrazin stehen vier Schemata zur Diskussion, von denen aber das vierte, , infolge des optischen Verhaltens der Konstanten des Pyridazins gegenüber denjenigen des Äthylencyanids ebenso sicher ausgeschlossen wird wie die entsprechende Formel des Pyrazins, und zwar wegen des nämlichen Sättigungszustands, der nämlichen, ausschliesslich einfachen Bindungsweise. Von den drei übrigen Pyridazinformeln scheiden aber auch die erste und die dritte aus, und zwar aus folgenden Gründen. Vergleicht man zunächst das erste Schema des Pyridazins, , mit dem entsprechenden des Pyrazins,  , so findet man in dem erstern zwei Äthylenbindungen und eine Diazobindung, in dem andern aber zwei Carbimbindungen und eine Äthylenbindung. Nun beträgt aber nach den bisherigen Erfahrungen[1]) das spektrochemische Inkrement der Carbimbindung, und zwar abgeleitet aus den optischen Äquivalenten des Carbimstickstoffatoms $N{=}C$, in den Oximen gegenüber denen des mit drei Kohlenstoffatomen vereinigten Stickstoffatoms:

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
$N{=}C$	3·921	3·935	0·251
$N(-C-)_3$	2·924	2·996	0·191
Inkrement	0·997	0·939	0·060

Das Inkrement der Äthylenbindung beträgt aber bekanntlich:

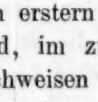
	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
$/\!=$	1·836	1·707	0·23

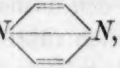
ist also viel grösser. Noch weit bedeutender ist aber nach meinen frühern Ermittlungen[2]) das Inkrement der sogenannten doppelten Bindung des Stickstoffs oder der Diazobindung:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 523 (1895); IV. Abhandl., Kapitel „Oxime".

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 598; VI. Abhandlung, Kapitel „Diazoverbindungen".

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Δ^N	3·375	3·130	0·705

Nach alledem müsste das Pyridazin, wenn ihm die Formel zukäme, viel höhere spektrometrische Konstanten aufweisen als ein Pyrazin der entsprechenden Konstitution N N. Da tatsächlich das Gegenteil der Fall ist, kann auch die hier diskutierte Strukturformel für das Pyridazin nicht zutreffen. Ebenso wenig ist aber das zweite Schema für das Pyridazin, , zulässig. Denn vergleichen wir dasselbe mit der zugehörigen Formel N N des Pyrazins, so finden wir, dass in dem erstern Isomeren eine Äthylen- und eine Diazogruppe vorhanden sind, im zweiten aber zwei Äthylengruppen. Nach den vorstehenden Nachweisen müssten also auch in diesem Falle dem Pyridazin die höhern spektrochemischen Konstanten zukommen, während in Wirklichkeit das Umgekehrte zutrifft. Die zweite Pyridazinformel wird also ebenfalls durch das optische Verhalten widerlegt. Es bleibt somit von den vier chemisch gleich diskutablen Strukturformeln des Pyrazins nur die dritte,  , als zulässig übrig; und mit dieser steht in der Tat das optische Verhalten in vollkommener Übereinstimmung. Denn vergleichen wir zunächst diese Formel mit der des Äthylencyanids, so ist es nach dem oben Erörterten ohne weiteres ersichtlich, dass die optischen Konstanten des Pyridazins die weitaus grössern sein müssen, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Vergleicht man aber diese Pyridazinformel mit der ihr entsprechenden Pyrazinformel N N, so ergibt sich, dass in beiden zwei Carbimbindungen und eine Äthylenbindung vorkommt, wonach die optischen Konstanten beider Gebilde nur wenig voneinander verschieden sein können. Da aber nach diesen Formeln die Stickstoffatome im Pyridazin nur je zwei ihrer Valenzen mit Kohlenstoff abbinden, im Pyrazin dagegen alle drei, so ist nach allen vorliegenden Erfahrungen (die optischen Konstanten des Hydrazinstickstoffs sind niedriger als die des Stickstoffs in sekundären

und tertiären Aminen)[1]) zu erwarten, dass die Molrefraktion und -dispersion des Pyridazins, wenn auch nicht viel, so doch merklich geringer sein werden als die Werte des Pyrazins. Das ist auch in der Tat der Fall, und damit werden diese zusammengehörigen Strukturschemata für Pyridazin und Pyrazin durch das spektrochemische Verhalten sehr wahrscheinlich gemacht. Die zweite und chemisch gleichwertige Pyrazinformel,  , ist weniger optisch befriedigend. Denn da nach vorstehendem die optische Wirkung zweier Carbimbindungen derjenigen einer Äthylenbindung sehr nahe gleichkommt, sollte ein Pyrazin dieser Struktur die nämlichen Konstanten aufweisen wie das Pyridazin von der einzig zulässigen Struktur . Die Beobachtung ergab aber eine wenn auch nicht grosse, so doch merkliche und die Fehlergrenzen überschreitende Verschiedenheit der Konstanten, welche, wie gesagt, bei dem Pyridazin deutlich kleiner sind.

Während die chemischen, synthetischen und analytischen Umstände bisher keine sichere Entscheidung unter den a priori gleichwertig erscheinenden drei Pyrazinformeln und vier Pyridazinformeln ermöglichten, hat die spektrochemische Untersuchung dieser beiden Isomeren und des gleichfalls isomeren Äthylencyanids für das Pyridazin eine der vier, und zwar die Formel , als die einzig zulässige, und unter den drei Pyrazinsymbolen die Formel als die wahrscheinlichste nachgewiesen.

Es ist hier noch zu bemerken, dass wir uns bei dieser Diskussion lediglich der bisher ermittelten spektrochemischen Inkremente und Atomrefraktionen, bzw. -dispersionen bedienten, obwohl im folgenden eine weitere Differenzierung in den optischen Äquivalenten gewisser Atomgruppen nachgewiesen wird. Wir durften indessen die bisher ermittelten spektrochemischen Werte unbedenklich anwenden, da es sich bei den vorliegenden Vergleichungen immer um isomere Ringsysteme des nämlichen allgemeinen Typus handelt. In solchem Falle sind für gleiche chemische Äquivalente auch sehr annähernd gleiche optische anzunehmen, selbst wenn die absoluten Zahlenwerte der Konstanten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 497 ff. (1895): III. Abhandlung, Kapitel „Amine"; **25**, 595 ff., 647 (1898): Kapitel „Hydrazine".

von den bisher vorzugsweise aus aliphatischen Verbindungen abgeleiteten Konstanten in einem gewissen Verhältnis differieren sollten.

In der Abteilung D der Tabelle 2 sind vier Amine angeführt, von denen das Tertiärbutylamin neu hinzugekommen ist. Die Konstanten desselben sind annähernd dieselben wie bei den beiden andern primären Butylaminen, jedoch immerhin ein wenig grösser, während sie bei solchen „zweigisomeren" Aminen nach den bisherigen Erfahrungen[1]) als gleich zu erwarten sind. Wahrscheinlich rührt die übrigens nur sehr kleine Abweichung bei dem Tertiärbutylamin daher, dass dieses ausserordentlich begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht und daher die genaue Messung der physikalischen Konstanten erschwert. Berücksichtigt man diesen Umstand, so dürfen die Molrefraktionen, bzw. -dispersionen dieser drei Primäramine in der Tat als praktisch gleich gross angesehen werden, während bei dem „stammisomeren" sekundären Amin, nämlich dem Diäthylamin, der allgemeinen Regel entsprechend[1]), zwar nur wenig, aber doch immerhin merklich höhere Werte als bei den isomeren primären Aminen beobachtet werden.

Die Abteilung E, welche wir im vorstehenden bereits teilweise besprochen haben, enthält zunächst ein Aldoxim und ein Ketoxim, welche, wie stets bei solchen Isomeren der Fall ist[2]), „isospektrisch" sind, d. h. gleiche Molrefraktion, bzw. -dispersion zeigen. Geringere Konstanten besitzt — aus den vorher angeführten Gründen — das dritte Isomere, das Dimethylacetamid. Das vierte Isomere, der Acetamidoäthyläther weist annähernd dieselbe Molrefraktion auf wie das Dimethylacetamid, während ihre konstitutive Verschiedenheit durch die sensiblere Moldispersion noch deutlich erkennbar wird, welche bei dem Imidoäther erheblich grösser ist. Besonderes Interesse gebührt aber dem Umstande, dass der Imidoäther sowohl hinsichtlich der Refraktion, als auch der Dispersion wesentlich niedrigere Werte ergibt als die isomeren Aldo-, bzw. Ketooxime. Es ist dies keine vereinzelte, sondern im Gegenteil eine allgemeine Erscheinung. Denn in der Abteilung G finden wir die nämlichen Isomeriefälle, und zwar ein Aldoxim: das Isovaleraldoxim, zwei Ketoxime: Diäthylketoxim und Methylpropylketoxim, welche drei Körper isospektrisch sind, und wieder einen Imidoäther: den Propionimidoäthyläther, der wie in obigem Falle wesentlich kleinere Refraktions- und Dispersionskonstanten als die isomeren Oxime aufweist. Und eine dritte Reihe dieser Art enthält

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 236ff. (1895); II. Abh., Kap. „Zweigisomerie und Stammisomerie".

[2]) Loc. cit. S. 235, Kap. „Isomere Aldoxime und Ketoxime".

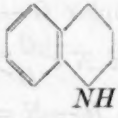
die Abteilung I, in welcher die Oxime Methylhexylketoxim und Önanthaldoximmethyläther wieder isospektrisch sind, und der isomere Imidoäther: Isokapronimidoäthyläther abermals bedeutend geringer Konstanten ergibt. — Hieraus folgt also, dass der optische Einfluss der beiden charakteristischen Bindungsarten in den genannten Isomeren: der Oximbindung $(C=N)^{-O}$ und der Imidbindung $(C=N)^{-H}$ keineswegs ein gleicher ist, sondern dass die in den Oximen mit Sauerstoff vereinigte Carbimgruppe optisch wirksamer ist als die in den Imidoäthern mit Wasserstoff kombinierte. — Es scheint sogar, dass die Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindung in den Imidoäthern auch geringere spektrochemische Inkremente zufolge hat als die Stickstoff-Sauerstoffdoppelbindung in den Salpetrigsäureestern. Denn in dem freilich hier als einziges Beispiel vorliegenden Falle der Isomerien, wie sie die Abteilung K zeigt, finden wir wie immer sämtliche Konstanten bei der Nitroverbindung, dem Nitroisopentan, beträchtlich niedriger wie bei dem isomeren Salpetrigester, dem Isoamylnitrit[1]), aber auch die Konstanten des Imidokohlensäureäthylesters sind wesentlich kleiner als die des Nitrits. Die Doppelbindung in dem Komplex $O-N=0$ wirkt also optisch steigernd gegenüber dem Komplex $N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>$, aber auch gegenüber der Doppelbindung in dem Komplex $H-N=C$ der Imidoäther. Auf diese Eigenart der Imidoäther werden wir weiter unten zurückkommen.

In der Abteilung G haben wir wieder einen sehr einfachen Fall von Isomerie, nämlich von „Stammisomerie" der Amine, vor uns. Die allgemeine Gesetzmässigkeit finden wir hier wieder bestätigt, welche wir bei Diskussion der Abteilung E erwähnten, dass nämlich das sekundäre Amin, das norm. Butylmethylamin, wenn auch schwach, so doch merklich höhere Konstanten aufweist als das isomere primäre Amin, das Isoamylamin.

Einen interessanten Isomeriefall enthält die Abteilung I. Die beiden Körper: norm. Butenyläthylenamidin, $C_3H_7 . C\begin{matrix}\diagup N-CH_2\\ \diagdown NH\cdot CH_2\end{matrix}$, und Dimethylketazin, $(CH_3)_2C=N.N=C(CH_3)_2$, stehen zueinander in analogem Verhältnis wie Zyklohexan (Hexahydrobenzol) zu Hexylen oder Zyklohexen (Tetrahydrobenzol) zu Diallyl oder Zyklopenten,

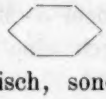
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 580ff. (1898); VI. Abh., Kap. „Alkylnitrite und Nitroparaffine".

$CH\begin{cases} CH-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{cases}$, zu Pentadien (Isopren), $CH_2=CH.C(CH_3)=CH_2$.

Wie nun Molrefraktion und -dispersion bei allen *homo*zyklischen Gebilden geringer ist als bei den isomeren olefinischen, bzw. diolefinischen (infolge des optisch inerten Ringschlusses), so sind auch bei dem obigen *hetero*zyklischen, zwei Stickstoffglieder enthaltenden Ringgebilde, dem Butenyläthylenamidin, sämtliche spektrochemischen Konstanten viel kleiner als bei dem isomeren, diolefinartigen Hydrazinderivat, dem Dimethylketazin. Es ist dies eine erneute und wertvolle Bestätigung des wichtigen allgemeinen Gesetzes der spektrochemischen Inertie des Ringschlusses, welches für heterozyklische Systeme ebenso gültig ist wie für homozyklische, bei denen ich es zuerst aufgefunden hatte. Dass es bei den ein Stickstoffglied enthaltenden Sechsringen wie bei den stickstofffreien zutrifft, habe ich später durch Vergleichung des ν-Dimethylpiperylamins, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH=CH_2$, mit ν-Äthylpiperidin, , und am Tetrahydroisochinolin,  , nachweisen können[1]). Weitere Beispiele dieser Art — bei Hexazyklen mit einem Stickstoffatom als Ringlied — wird man in der gleich zu besprechenden Abteilung K der Tabelle 2 finden. Der hier in der Abteilung I diskutierte Isomeriefall ist aber deshalb besonders bemerkenswert, weil es sich um einen ersten, ganz eigenartigen Fall handelt, nämlich ein *penta*zyklisches, *ungesättigtes* System mit *zwei* Stickstoffatomen als Ringglieder. Auch unter diesen komplizierenden Umständen finden wir das so folgenreiche spektrochemische Grundgesetz der spektrochemischen Inertie des Ringschlusses vollkommen gültig.

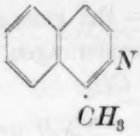
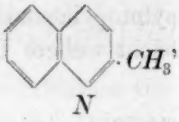
In der Abteilung K der Tabelle 2 finden wir vier isomere Verbindungen: nämlich drei Piperidinderivate — also Abkömmlinge eines sechsgliedrigen, ein Stickstoffatom als Ringglied enthaltenden Systems — und ein lineares, olefinähnliches Gebilde: das Propylpropylidenamin, $C_3H_7.N=CH.C_2H_5$. Zunächst ergibt sich wieder, als Bestätigung des obigen „Ringschlussgesetzes", dass bei allen diesen Ringsystemen sowohl Molrefraktion, als auch Moldispersion kleiner sind als bei dem isomeren linearen Gebilde, dem ungesättigten Pro-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 233 (1895); II. Abh., Kap. „Sättigungsisomerie", und III. Abh. loc. cit., S. 503, Kap. „Sekundäre Amine".

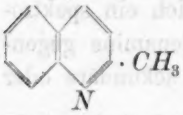
pylpropylidenamin. — Bei genauerer Kritik der Zahlen lassen sich aber leicht weitere Differenzierungen feststellen. Wir sehen α- und β-Methylpiperidin, und , sich optisch als nahezu absolut identisch verhalten — wie nach den bisherigen Erfahrungen bei derartigen „Stellungsisomeren“ nicht anders zu erwarten war. Mit diesen beiden sekundären Aminen ist aber das isomere tertiäre Amin  , ν-Methylpiperidin nicht vollkommen isospektrisch, sondern das letztere zeigt als Amin höherer (dritter) Ordnung auch die höhern optischen Konstanten. Wir finden also hier eine Bestätigung der oben schon wiederholt diskutierten spektrochemischen Gesetzmässigkeit bei „stammisomeren“ Aminen. Noch grösser sind die optischen Konstanten des Propylpropylidenamins, obwohl es nicht, wie das ν-Methylpiperidin, ein mit *drei* Kohlenstoffatomen vereinigtes Stickstoffatom enthält. Hier superponiert sich eben der starke Einfluss der ungesättigten Gruppe $N = C$, so dass sich ein spektrochemisches Übergewicht zugunsten des Propylpropylidenamins gegenüber allen isomeren gesättigten Ringgebilden, seien sie sekundäre oder tertiäre Amine, geltend macht.

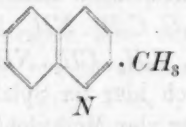
Die Abteilung M enthält vier isomere Derivate des Chinolins und einen Abkömmling des Isochinolins. Zunächst ergibt sich als am meisten ins Auge fallend ein wesentlicher Unterschied zwischen den Chinolinkörpern einerseits und der Isochinolinverbindung anderseits. Die letztere zeigt durchgehends erheblich geringere Konstanten. Es liegt hier eine schöne Bestätigung der schon früher eingehend diskutierten Erscheinungen bei der „Kernisomerie“ vor. Es wurde damals die Gesetzmässigkeit nachgewiesen, dass von isomeren aromatischen Stickstoffverbindungen stets diejenige, deren Stickstoff dem Benzolkern am nächsten steht, die grössten spektrochemischen Konstanten besitzt[1]). So zeigen z. B. sämtliche Toluidine, $H_3C.C_6H_4.NH_2$, höhere Zahlenwerte als das „Kernisomere“ Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$. Diese nämliche Strukturbeziehung ist zweifellos auch hier im Spiele und bewirkt es, dass Molrefraktion und -dispersion aller vier Methylchinoline wesentlich höher sind als es bei dem Methylisochinolin der Fall ist. — Am strengsten vergleichbar ist das α-Methylisochinolin mit dem α-Me-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 236ff. (1895); II. Abh., Kap. „Kernisomerie“; loc. cit. 500ff, III. Abh., Kap. „Amine“.

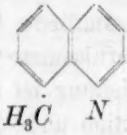
thylchinolin, da in beiden Körpern:  und  ,

die Methylgruppe in Ortsstellung zum Stickstoff ist. Diese beiden Körper zeigen denn auch in der Tat die grössten spektrochemischen Unterschiede unter allen fünf Isomeren, und zwar sind sämtliche Konstanten bei dem α-Methylchinolin, dessen Stickstoff mit dem aromatischen Kern direkt verbunden ist, viel höher wie bei dem α-Methylisochinolin, dessen Stickstoff von demselben Kern durch eine $\underset{\dot{C}H_3}{C}$—, bzw. $CH:CH$-Gruppe getrennt ist.

Eine andere und feinere Art von Isomerie besteht zwischen dem α-Methylchinolin einerseits und den drei Bz-Methylchinolinen anderseits. Diese vier Körper zeigen, obwohl sie nur „stellungsisomer" sind, eine wenn auch nicht sehr bedeutende, so doch deutlich wahrnehmbare Verschiedenheit der Konstanten, welcher bestimmte Regeln zugrunde zu liegen scheinen. Das α-Methylchinolin oder Py-1-Methylchinolin,  , ist eine Pikolinverbindung, d. h. der Substituent Methyl befindet sich im Pyridinkern, der hierdurch zu Pikolin wird. Die Bz-Methylchinoline dagegen sind Toluolverbindungen, indem der Substituent Methyl hier in den Benzolkern eingetreten ist und denselben hierdurch zu einem Toluol gemacht hat. Die physikalischen Funktionen, namentlich die Molrefraktionen M_α und M_D, sind nun bei dem Pikolinderivat α-Methylchinolin grösser als bei irgend einem der drei Toluolderivate oder Bz-Methylchinoline. Am stärksten sind die optischen Unterschiede zwischen dem Pikolinkörper und demjenigen Toluolkörper, in welchem der Substituent der charakteristischen, optisch einflussreichen Stelle, nämlich dem Stickstoffatom, am nächsten steht:



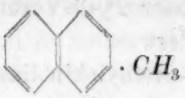
Py-1-Methylchinolin
(α-Methylchinolin)



Bz-1-Methylchinolin

Je weiter sich in den Toluolkörpern der Substituent von dem Stickstoffatom entfernt, desto mehr wachsen die Konstanten, d. h. desto geringer werden die Unterschiede zwischen dem Pikolinderivat und

dem betreffenden isomeren Toluolderivat. Am nächsten stehen sich daher in optischer Beziehung die beiden Isomeren:

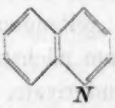
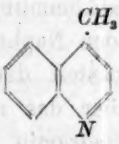


Py-1-Methylchinolin
(α-Methylchinolin)

Bz-3-Methylchinolin

Man könnte sich diese Regelmässigkeit der Zahlenwerte vielleicht in der Weise denken, dass der Toluolcharakter der *Bz*-Methylchinoline um so mehr schwindet, je weiter sich die toluolbildende Methylgruppe von dem optischen Angelpunkt, dem Stickstoff entfernt, wodurch auch die Unähnlichkeit mit den Pikolincharakter besitzenden *Py*-Methylchinolinen abnehmen würde. Ist diese Auffassung zutreffend, so wäre etwas Entsprechendes auch bei den isomeren *Py*-Methylchinolinen zu erwarten, d. h. ihr Pikolincharakter sollte mit der wachsenden Entfernung der Methylgruppe vom Stickstoff abnehmen. Da die α- oder *Py*-1-Verbindung von allen hier erörterten Isomeren die grössten Werte aufweist, so müsste, wenn obige Annahme zutrifft, die β-Verbindung kleinere und die γ-Verbindung die kleinsten Molrefraktionen und -dispersionen besitzen.

Das β-Methylchinolin ist nun bisher noch nicht spektrochemisch untersucht worden, wohl aber das γ-Methylchinolin. Allein es stand mir von diesem schwer zugänglichen Körper nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung, dessen Reinheit, wie schon damals[1]) bemerkt wurde, keine ganz vollkommene sein mochte. Die betreffenden Zahlen sind denn auch mit einem (?) versehen worden[2]), und ich habe aus diesem Grunde davon Abstand genommen, sie in die hier zusammengestellte Tabelle von Isomeriefällen aufzunehmen. Immerhin bestätigen jene Beobachtungswerte, wenn sie auch keine sehr genauen sein mögen (sie sind wahrscheinlich etwas zu klein), die oben ausgesprochene Erwartung. Denn es wurde beobachtet:

		M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
α- oder *Py*-1-Methylchinolin		46·50	47·00	3·02
γ- oder *Py*-3-Methylchinolin		45·63	46·11	2·88

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 385 (Nr. 196) (1897); Abh. V.
[2]) Loc. cit. **22**, 394—395, Tafel IV, Nr. 196 (1897).

Hiernach besitzt also in der Tat das α- oder *Py*-1-Methylchinolin [welches schon einige Jahre früher untersucht worden ist[1])] höhere spektrochemische Konstanten als die γ- oder *Py*-3-Verbindung, wie es die vorstehend begründete Annahme fordert.

Die *Py*-Methylchinoline und die *Bz*-Methylchinoline würden demgemäss zwei parallele Reihen mit zwar schwach, aber doch merklich absteigenden, bzw. aufsteigenden optischen Konstanten bilden:

Py - 1 - Methylchinolin	Abnahme ↓	↑ Zunahme	*Bz* - 3 - Methylchinolin
Py - 2 - „			*Bz* - 2 - „
Py - 3 - „			*Bz* - 1 - „

in welchen die parallelen Verbindungen *Py*-1- und *Bz*-3- und so fort sich optisch am nächsten, dagegen die diagonalen Glieder *Py*-1- und *Bz*-1- und so fort sich am fernsten stehen würden. Ich halte es für wahrscheinlich, dass spätere Untersuchungen diese Regelmässigkeit noch weiter bestätigen werden.

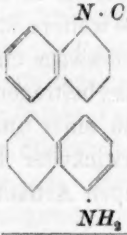
Die 13. und letzte Abteilung (N) der Tabelle enthält drei isomere Verbindungen. Es liegt zunächst wieder ein Fall von Kernisomerie vor, und zwar ergibt, der Regel entsprechend, dasjenige Amin, dessen Stickstoff direkt mit dem aromatischen Kern verbunden ist, also das ar. Tetrahydro-α-naphtylamin, , bedeutend grössere spektrochemische Werte als der ac. Tetrahydro-β-naphtylamin, , dessen Stickstoff an der alizyklischen Seitenkette hängt. Noch beträchtlich höhere Konstanten weist das *v*-Methyltetrahydrochinolin (Kairolin), , auf, und zwar wieder einer allgemeinen Gesetzmässigkeit folgend, nämlich der oben schon mehrfach erörterten, für „stammisomere" Amine geltenden Gesetzmässigkeit. Der letztgenannte Chinolinabkömmling ist am nächsten vergleichbar mit dem zweiten der vorstehenden Naphtylaminderivate, da beide aromatische Amine sind, den Stickstoff direkt mit einem Benzolkern verbunden enthalten. Nun ist aber das ar. Tetrahydro-α-naphtylamin ein rein aromatisches *Primär*amin, dagegen das *v*-Methyltetrahydro-

[1]) a. a. O. **16**, 210 u. 224—225, Tafel II, Nr. 112 (1895); Abh. I.

chinolin ein gemischt aromatisch-alizyklisches *Tertiär*amin. Zwischen derartigen „Stammisomeren" oder, was auf dasselbe herauskommt, zwischen primärem Phenylamin-Stickstoff und tertiärem Phenyldialkylamin-Stickstoff, sind in frühern Untersuchungen folgende spektrochemischen Differenzen als Mittelwerte festgestellt worden[1]):

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
$Bz\,N(-C-)_2$	4·105	4·363	1·105
$H_2\,N\,Bz$	3·016	3·213	0·624
Differenz	1·089	1·150	0·481

In sehr befriedigender Übereinstimmung mit diesen Mittelwerten stehen die Unterschiede, welche sich zwischen den Konstanten des *ν*-Methyltetrahydrochinolins und denen des ar. Tetrahydro-*α*-naphtylamins aus der Tabelle 2, Abtlg. N, ergeben:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
	47·57	48·02	2·58
	46·66	47·04	2·20
Differenz	0·91	0·98	0·38

Vergleichen wir dagegen dieses Chinolinderivat mit dem andern der obigen isomeren Naphtylaminabkömmlinge, nämlich mit dem ac. Tetrahydro-*β*-naphtylamin, so finden wir die Differenzen:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
	47·57	48·02	2·58
	45·88	46·20	1·88
Diflerenz	1·69	1·82	0·70

Diese Differenzen stimmen nun wieder sehr gut überein mit denjenigen, welche sich zwischen Phenyldialkylaminen und primären Phenylmethanaminen, resp. den entsprechenden Stickstoffkonstanten in den frühern Untersuchungen Untersuchungen[2]) ergaben, nämlich:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 505 (1895); III. Abh., Kap. „Vergleichung der Amine verschiedener Klassen".

[2]) Loc. cit.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
$Bz\,N(-C-)_2$	4·105	4·363	1·105
$H_2N-C_n-B_z$	2·255	2·350	0·26 (ca.)
Differenz	1·850	2·013	0·845

Wir finden also auch in diesen recht komplizierten Fällen eine ausgezeichnete Bestätigung der früher nachgewiesenen Gesetzmässigkeiten im spektrochemischen Verhalten der Amine in verschiedenartiger Ordnung.

Werfen wir einen Rückblick auf die Resultate dieses ganzen Kapitels der Vergleichung von isomeren Stickstoffverbindungen, so ergibt sich einerseits eine erneuten Prüfungen überall Stand haltende Festigung der in frühern Arbeiten aufgestellten Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und optischem Verhalten. Anderseits ist aber auch eine Reihe neuer Zusammenhänge nachgewiesen worden; und obwohl hierdurch die Mannigfaltigkeit der Konstanten des Stickstoffs in seinen so verschiedenartigen Bindungsformen offenbar noch eine weitere Steigerung erfahren muss, so ist diese Differenzierung doch keineswegs eine regellose oder unübersehbare. Sie wird vielmehr gerade dazu beitragen können, die Spektrochemie bei den Stickstoffverbindungen zu einer um so vielseitigen anwendbaren Methode der Aufklärung verwickelter Strukturverhältnisse auszuarbeiten. Wir werden in den folgenden Artikeln diesen Nachweis zu führen versuchen.

Spektrometrische Konstanten des mit Kohlenstoff doppelt verketteten Stickstoffatoms (Carbimstickstoff).

Schon in einer meiner frühern Abhandlungen[1]) war gezeigt worden, dass die sogenannten mehrfachen Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die optischen Eigenschaften der Körper wesentlich beeinflussen. Es waren zunächst die Nitrile untersucht worden, Substanzen von der allgemeinen Form $N\equiv C-X$, unter allen ungesättigten Stickstoffverbindungen die einfachsten. Und es konnte nachgewiesen werden, dass die Natur selbst unter diesen einfachsten Bedingungen nicht nach einem Schema arbeitet. Vielmehr ergab sich der Stickstoff als so sensitiv, dass es keineswegs gleichgültig ist, welcher Art das mit der $N\equiv C-$ Gruppe vereinigte X ist. Aliphatische und aromatische Nitrile haben ihre Besonderheit, ebenso die Amidonitrile $N\equiv C-NH_2$. Von ausgesprochener Bedeutung erwies es sich, ob der Nitrilkomplex mit einer andern ungesättigten Gruppe indirekt oder direkt verbunden ist. In letzterm Falle, wenn also „Konjugation" mehrfacher

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 512 [1895].

Bindungen stattfindet, erfolgt eine auffallende Erhöhung des optischen Effekts, wie dies auch bei stickstoffreien Verbindungen, z. B. bei den konjugierten Komplexen $C{=}C{-}C{=}C$ oder $C{=}C{-}C{=}O$, längst bekannt war[1]). So ergaben sich optische Inkremente höherer Ordnung für die konjugierten Nitrilgruppen des Cyans, $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$, als für die nicht konjugierten der Alkylcyanide $N{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}C{\equiv}N$, während die aromatischen Nitrile sich wieder dem Cyan ähnlich verhalten, da in diesen Körpern der Form eine Konjugation des Nitrilkomplexes mit der ebenfalls ungesättigten Äthylengruppe, $C{=}C{-}C{\equiv}C$, vorkommt.

Noch verwickelter wie bei der Nitrilbindung sind aber die Verhältnisse bei der Carbimbindung. Und es wird dies nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass der Nitrilkomplex $N{\equiv}C{-}$ nur eine freie Valenz hat, und eine Verbindung desselben nur durch Vermittlung des Kohlenstoffs erfolgen kann, während der Carbimkomplex $-N{=}C{<}$ drei disponible Valenzen aufweist und hier sowohl der Kohlenstoff als auch der Stickstoff fähig sind sich mit andern Atomen oder Radikalen zu vereinigen. Bei der sich hieraus ergebenden Mannigfaltigkeit der Verbindungsmöglichkeiten und bei der bisher schon so vielseitig festgestellten spektrochemischen Sensitivität des Stickstoffs war von vornherein zu erwarten, dass das optische Verhalten des Carbimkomplexes je nach der Natur der mit ihm vereinigten Atome der Atomgruppen stark variieren muss, und die Erfahrung hat dies auch vollauf bestätigt. — Bis jetzt habe ich nur die Resultate der Untersuchung bei einer Art von Carbimverbindungen, nämlich bei den Oximen $HO-N{=}C{<}^{R.}_{R}$ publiziert[2]), wo sich schon in der Tat eine solche Variabilität betätigt fand; wir werden weiter unten auf diese Ergebnisse noch zurück zu kommen haben. Ähnliches hat sich dann auch bei andern Klassen von Carbimverbindungen gezeigt.

Während nun seiner Zeit[3]) beim Kohlenstoff die spektrochemischen Inkremente abgeleitet wurden, welche durch die sogenannten doppelten Bindungen (Symbol ⌐¬) und die dreifachen (Symbol ⌐=) der Atome

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 156, 181, 186 (1891); Journ. f. prakt. Chemie **50**, 165, 170, 177, 182, 196, 207, 209, 216 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 519ff. (1895).

[3]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **200**, 211ff. (1880); Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 179ff. (1891).

dieses Elements untereinander hervorgerufen werden, ist es bei den mehrfachen Bindungen zwischen ungleichartigen Elementen zweckmässiger und einfacher, statt solcher Bindungen direkt die mehrfach gebundenen Atome selbst in Rechnung zu ziehen. So habe ich es seinerzeit schon beim Sauerstoff gehalten und in der Carbonylgruppe $C=O$ nicht die spektrochemischen Werte der doppelten Bindung, sondern diejenigen des doppelt gebundenen Sauerstoffs bestimmt, indem die Werte des Kohlenstoffs konventionell als konstant (wie bei einfacher Bindung) gesetzt werden[1]). Bei den sogenannten mehrfachen Bindungen des Stickstoffs mit andern Elementen ist dieses Verfahren um so mehr geboten, als die Berechnung der optischen Äquivalente solcher Bindungen in Körpern wie $H-N=CR_2$, $HO-N=CR_2$, $H_3C-N=CR_2$, $H_2N-N=CR_2$ u. dergl. die Annahme von konstanten Werten nicht nur für den Kohlenstoff, sondern auch für den Stickstoff erfordern würde. Angesichts der ausserordentlichen Eigenart dieses letztern Elements, dessen spektrochemische Atomfunktionen sogar bei einfacher Absättigung seiner Affinitäten sehr von der Art der gebundenen Atome, resp. Atomgruppen abhängen, würde die Einführung von konstanten optischen Werten für den Stickstoff kaum möglich sein und jedenfalls willkürliche Annahmen erfordern. Es sind deshalb schon bisher, wohl bei der Untersuchung der Nitrilverbindungen $N\equiv C-R$[2]), als auch bei derjenigen der Oxime $HO-N=CR_2$[3]), nur die optischen Atomfunktionen des Kohlenstoffatoms der Nitril- und Oximgruppe als konstant gesetzt worden, und zwar, wie bei der Carbonylgruppe $C=O$, die bei aliphatischen Verbindungen abgeleiteten Werte des Kohlenstoffatoms. Durch Subtraktion des optischen Äquivalents der gesamten mit dem Stickstoff zu einem bestimmten Körper zusammengetretenen Atome von der beobachteten Molrefraktion, resp. Moldispersion des betreffenden Körpers ergibt sich dann direkt die Atomrefraktion und Atomdispersion des Stickstoffs selbst in der vorliegenden Verbindung. Die Eigenart des Stickstoffs in seinen mannigfaltigen Verbindungsformen tritt so in Gestalt seiner verschiedenen spektrochemischen Zahlenwerte unmittelbar in Erscheinung. Dieser Modus der Berechnung ist auch im folgenden angewandt worden. So ergab sich z. B. die Atomrefraktion des doppelt an Kohlenstoff und einfach an Wasserstoff gebundenen Carbimstickstoffs in dem Imidoäther $H-N=C<\begin{matrix}CH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$, indem von der beobachteten Molrefraktion

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **203**, 35ff. (1880); Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 166 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 512ff. (1895).

[3]) Loc. cit. 519ff.

dieses Körpers die optischen Äquivalente von $H + C + CH_3 + O< C_2H_5 = C_4H_9O<$ abgezogen wurden. Die Differenz stellt dann die Atomrefraktion des Stickstoffs in dem Imidoäther, also in der Kombination $^{H-}N^{=CR_2}$ dar.

Carbimstickstoff $N^{=C}$ in offenen Ketten.

Wir wollen nun zunächst das spektrochemische Verhalten des in dem Komplex $N=C$ enthaltenen, also an Kohlenstoff doppelt gebundenen oder „Carbimstickstoffs", und zwar in offenen, kettenförmigen Verbindungen untersuchen. Für zyklische Gebilde, wie Pyridinkörper usw., wird dies erst später zu erörtern sein.

Auch bei den offenen, kettenförmigen Verbindungen sind nun die optischen Atomfunktionen des Carbimstickstoffs, wie schon früher bei den Oximen nachgewiesen wurde[1]), keineswegs immer gleich, sie sind vielmehr, falls eine Konjugation der Carbimgruppe $N=C$ mit einem andern ungesättigten Komplex $X=Y$ zu $N=C-X=Y$ oder $C=N-X=Y$ stattfindet, stets merklich erhöht. In der folgenden Tabelle 3 sind daher zwei Arten von Carbimverbindungen unterschieden, die nicht konjugierten und die konjugierten.

Nicht konjugierte Verbindungen.

Betrachten wir vorerst die Verhältnisse bei den nicht konjugierten Gebilden. Es sind in Tabelle 3 zunächst in der eben zitierten Untersuchung über Oxime[2]) festgestellten Mittelwerte des Stickstoffatoms in aliphatischen Oximen, $HO-N=CR_2$, angeführt. Es sei hier nochmals daran erinnert, dass die gewöhnliche Stellungsisomerie oder „Zweigisomerie" bei den aliphatischen Oximen von keinem bemerkbaren optischen Einfluss ist, so dass die Konstanten des Stickstoffs z. B. im Diäthylketoxim, $(C_2H_5)_2C=N-OH$, und im Methylpropylketoxim, $(CH_3)(C_3H_7)C=N-OH$, und ebenso auch in den isomeren Aldoximen und Ketoximen, wie z. B. Isobutyraldoximen, $(CH_3)_2CH\cdot CH=N-OH$, und Methyläthylketoxim, $(CH_3)(C_2H_5)C=N-OH$, praktisch identisch sind. Die in die Tabelle 3 aufgenommenen Zahlenwerte für den Carbimstickstoff der aliphatischen Oxime, $^{O-}N^{=C}$, sind also die Mittelwerte aus den gesamten, sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen an Aldoximen und Ketoximen.

Es folgen in dieser Tabelle die Alkylalkylidenamine, nämlich Propylpropylidenamin, $C_3H_7N=CH\cdot C_2H_5$, und i-Amylamyli-

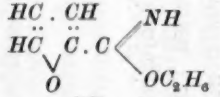
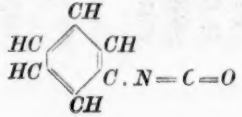
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 520ff. (1895).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 520 (1895).

Tabelle 3.

Carbimstickstoff $N^{=C}$ in offenen Ketten, nicht konjugiert.

						r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
	Aliphatische Oxime[1]),			$HON=CR_2$ Mittel für	$O-N=C$	3·921	3·935	0·251
V 164	Propylpropylidenamin,	$C_6H_{13}N$	=	$C_3H_7N=CH.C_2H_5$	$C-N=C$	3·75	3·77	0·23
V 199	*i*-Amylamylidenamin,	$C_{11}H_{23}N$	=	$C_5H_{11}N=CH.C_4H_9$	„	4·32	4·31	0·27
				Alkylalkylidenamine, Mittel für	$C-N=C$	4·035	4·040	0·250
I 86	Dipropylcarbimid,	$C_7H_{14}N_2$	=	$C_3H_7N=C=NC_3H_7$	$C-N=C$	3·91	3·91	0·23
V 144	Acetimidoäthyläther,	C_4H_9ON	=	$HN=C(CH_3)OC_2H_5$	$H-N=C$	3·19	3·20	0·15
V 154	Propionimidoäthyläther,	$C_5H_{11}ON$	=	$HN=C(C_2H_5)OC_2H_5$	„	3·01	3·01	0·15
V 184	*i*-Capronimidoäthyläther,	$C_8H_{17}ON$	=	$HN=C(C_5H_{11})OC_2H_5$	„	2·66	2·64	0·11
V 155	Imidokohlensäureäthyläther,	$C_5H_{11}O_2N$	=	$HN=C(OC_2H_5)_2$	„	3·11	3·10	0·16
				Imidoäther, Mittel für	$H-N=C$	2·993	2·988	0·143
V 208	Chlorimidokohlensäureäthyläther, Lösung in Äther,	$C_5H_{10}O_2NCl$	=	$ClN=C(OC_2H_5)_2$	$Cl-N=C$	3·51	3·50	0·26
V 209	Bromimidokohlensäureäthyläther, Lösung in Äther,	$C_5H_{10}O_2NBr$	=	$BrN=C(OC_2H_5)_2$	$Br-N=C$	3·15	3·09	0·36

Carbimstickstoff $N^{=C}$ in offenen Ketten, konjugiert.

V 170	Dimethylketazin,	$C_6H_{12}N_2$	=	$(CH_3)_2C=N.N=C(CH_3)_2$	$C=N-N=C$	4·16	4·18	0·37
V 187	Äthylmethylketazin,	$C_8H_{16}N_2$	=	$\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}>C=N.N=C<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$	„	4·20	4·22	0·37
				Ketazine, Mittel für	$R_2C=N-N=CR_2$	4·18	4·20	0·37
V 136	Isocyantetrabromid, geschmolzen, bei 19·6°	$C_2N_2Br_4$	=	$Br_2C=N.N=CBr_2$	$Br_2C=N-N=CBr_2$	4·89	4·86	0·65
V 204	Isocyantetrabromid, gelöst in Alkohol, bei 19·6°				„	5·06	5·06	0·72
V 176	Furylimidoäthyläther,	$C_7H_9O_2N$	=		$H-N=C.C=C$	3·71	3·71	0·63
I 70	Phenylisocyanat,	C_7H_5ON	=		$C=C-N=C=O$	3·71	3·74	0·43

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 521 (1895).

denamin, $C_5H_{11}N{=}CH{\cdot}C_4H_9$. Während in den Oximen der Carbimstickstoff mit Sauerstoff vereinigt ist, was durch das Symbol $^{O}{-}N{=}^{C}$ dargestellt wird, ist er in den Alkylalkylidenaminen nur mit Kohlenstoff direkt vereinigt, entsprechend dem Zeichen $^{C}{-}N{=}^{C}$. Wir finden ungeachtet dessen keine sehr bedeutende Verschiedenheit in beiden Reihen. Die Refraktionswerte r_α und r_D des Stickstoffatoms sind bei dem einen Alkylalkylidenamin etwas kleiner, bei den andern etwas grösser als die bei den Oximen gefundenen, und die Mittelwerte stimmen hinreichend überein. Die Dispersion $r_\gamma - r_\alpha$ ist in allen Fällen sehr annähernd gleich.

Die Tabelle enthält dann noch einen andern Körper, in welchem zwei carbimartig gebundene Stickstoffatome vorkommen, deren Valenzen ebenfalls, wie in den Alkylalkylidenaminen, nur mit Kohlenstoff abgesättigt sind. Jedem dieser beiden Stickstoffatome des Dipropylcarbimids, $C_3H_7N{=}C{=}NC_3H_7$, kommt sehr annähernd dieselbe Atomrefraktion, resp. -dispersion zu wie dem Stickstoff der aliphatischen Oxime und Alkylalkylidenamine. Diese Bestätigung bei einem Körper, welcher zwei Atome Carbimstickstoff enthält, ist um so bemerkenswerter, als die Konstitution des Dipropylcarbimids auch noch eine weitere sehr auffallende Eigentümlichkeit zeigt. Wir finden nämlich hier die Gruppe $N{=}C{=}N$, also zwei unmittelbar anstossende doppelte Bindungen. Denselben geht aber das Charakteristikum „konjugierter" Doppelbindungen $X{=}Y{-}X{=}Y$ ab, in welchen die Verknüpfung zweier ungesättigter Atompaare durch Vermittlung einer einfachen Bindung stattfindet. Das Dipropylcarbimid verhält sich also weder chemisch, noch optisch als konjugierte Gebilde.

Die vorstehenden Beobachtungen ergeben, dass es auf das optische Verhalten des Carbimstickstoffs von keinem wesentlichen Einfluss ist, ob die dritte Valenz desselben durch Sauerstoff oder durch Kohlenstoff abgesättigt wird. Obwohl in bezug auf den vollständig mit Kohlenstoff abgesättigten Carbimstickstoff nur einige Beobachtungen vorliegen, sind diese doch zuverlässig genug, um das Ergebnis der annähernden Gleichheit der spektrochemischen Konstanten des Stickstoffatoms in den beiden Verbindungsformen $^{O}{-}N{=}^{C}$ und $^{C}{-}N{=}^{C}$ als vertrauenswürdig bezeichnen zu dürfen. Es wäre dann aus den gesamten Arten der untersuchten Körper zu setzen:

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
$^{O}{-}N{=}^{C}$ in Oximen	3·921	3·935	0·251
$^{C}{-}N{=}^{C}$ in Alkylalkylidenaminen	4·035	4·040	0·250
$^{C}{-}N{=}^{C}$ in Dialkylcarbimiden	3·91	3·91	0·23
als Hauptmittel für $^{O}{-}N{=}^{C}$ und $^{C}{-}N{=}^{C}$	3·95	3·96	0·24

Tabelle 3. Carbimstickstoff $N{=}^{C}$ in offenen Ketten, nicht konjugiert.

Zu wesentlich andern Zahlenwerten sowohl für die Atomrefraktion, als auch namentlich für die Atomdispersion des Stickstoffs hat nun die Untersuchung der nächsten Reihe von Verbindungen, nämlich die der Imidoäther geführt. Es liegen Beobachtungen an vier Körpern dieser Klasse vor, und zwar der Imidoäthyläther der Essig-, Propion-, *i*-Capron- und Kohlensäure. Die Atomwerte der einzelnen Glieder ergeben, bis auf den Caproinimidoäther, welcher etwas mehr abweicht, eine sehr gute Übereinstimmung. Allein auch dieser zeigt, wie alle andern Imidoäther, viel kleinere Werte für den Stickstoff als die Oxime, Alkylalkylidenamine und Dialkylcarbimide. — Dass die Ursache dieses verschiedenartigen Verhaltens nicht etwa in der Bindung der Oxäthylgruppe OC_2H_5 an den Stickstoff der Imidoäther zu suchen ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass der Imidokohlensäureäther, $HN = C(OC_2H_5)_2$, ganz gleiche Konstanten liefert wie die nur eine Äthoxylgruppe enthaltenden Acet- und Propionimidoäther $HN = CR(OC_2H_5)$. Hiernach kann die optische Eigenart des Stickstoffs in den Imidoäthern nur darin ihren Grund haben, dass in diesen Körpern der Carbimstickstoff seine dritte Valenz nicht durch Sauerstoff, wie in den Oximen, und nicht durch Kohlenstoff, wie bei den Alkylalkylidenaminen und Dialkylcarbimiden, sondern durch Wasserstoff absättigt. Die spektrochemischen Funktionen des Stickstoffatoms in der Bindungsform $^{H}{-}N{=}^{C}$ der Imidoäther sind ganz auffallend kleiner als die in den Bindungsformen $^{O}{-}N{=}^{C}$ oder $^{C}{-}N{=}^{C}$, nämlich:

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
$^{O}{-}N{=}^{C}$ und $^{C}{-}N{=}^{C}$	3·95	3·96	0·24
$^{H}{-}N{=}^{C}$	2·99	2·99	0·14

In der Tabelle 3 folgen dann zwei Derivate des Imidokohlensäureäthers, nämlich die durch Substitution des Imidowasserstoffs gegen Halogen erhaltenen Chlor-, bzw. Bromimidokohlensäureäthyläther. Es ist zunächst nicht ohne Interesse, festzustellen, ob und inwieweit sich die Molrefraktion, bzw. Moldispersion dieser Halogenderivate aus den beobachteten Werten des Imidokohlensäureäthyläthers berechnen lässt. Setzt man für *H*, *Cl* und *Br* die üblichen Atomkonstanten ein, so ergibt sich:

				M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
$HN=C(OC_2H_5)_2 - H + Cl$	=	$ClN=C(OC_2H_5)_2$	berech.	35·29	35·48	0·91
Imidokohlensäureäther		Chlorimidokohlensäureäther	gefund.	35·69	35·88	1·01
$HN=C(OC_2H_5)_2 - H + Br$	=	$BrN=C(OC_2H_5)_2$	berech.	38·14	38·41	1·08
Imidokohlensäureäther		Bromimidokohlensäureäther	gefund.	38·18	38·40	1·29

Es zeigt sich also in bezug auf die Molrefraktion M_α und M_D bei dem Chlorderivat eine ziemlich angenäherte und bei dem Bromderivat eine so gut wie vollkommene Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell gefundenen Zahlenwerten. In bezug auf die Mol-Dispersion ist die Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werten eine erheblich stärkere, namentlich bei dem Bromderivat. — Man sieht dann auch, der vorstehenden Zusammenstellung in der Tabelle 3 entsprechend, dass die Refraktionsäquivalente r_α und r_D des Carbimstickstoffs $^{Cl}-N=^{C}$ im Chlorimidokohlensäureäther merklich, und die des Carbimstickstoffs $^{Br}-N=^{C}$ im Bromimidokohlensäureäther kaum verschieden sind von den Refraktionsäquivalenten des Carbimstickstoffs $^{H}-N=^{C}$ im Imidokohlensäureäther, dass hingegen die Dispersionsäquivalente des halogenisierten Carbimstickstoffs in beiden Fällen bedeutend grösser sind. — Bei den Dichloraminen, Cl_2NR, war früher[1]) ebenfalls ein Anwachsen der optischen Äquivalente von $^{Cl_2}N-^{C}$ gegenüber denjenigen von $^{H_2}N-^{C}$ konstatiert worden, insbesondere hinsichtlich der Dispersion.

Übrigens soll hier nicht versäumt werden, darauf hinzuweisen, dass sowohl der Chlor- als auch der Bromimidokohlensäureäther — beides leicht zersetzliche Substanzen — nicht im homogen flüssigen Zustande, sondern in Lösung untersucht wurden. Die gesamten Versuchsfehler werden aber (unvermeidlich) auf die optischen Werte des einen Bestandteils der Verbindung, nämlich auf die des Stickstoffatoms, abgewälzt und sind daher geeignet, diese im Vergleich zu der Molrefraktion, bzw. -dispersion der gesamten Verbindung kleinen Zahlenwerte der Funktionen des einen Stickstoffatoms verhältnismässig stark zu beeinflussen.

Konjugierte Verbindungen.

Die zweite Abteilung der Tabelle 3 enthält die Beobachtungen an einigen Körpern, deren Carbimgruppe mit einer zweiten ungesättigten Gruppe direkt vereinigt — „konjugiert“ ist.

Zunächst finden wir Dimethylketazin und Äthylmethylketazin, homologe Derivate des Hydrazins, in welchen zwei Carbimgruppen selbst miteinander mittels der Stickstoffatome konjugiert sind: $C=N\cdot N=C$. Die für jedes einzelne Stickstoffatom in diesen Substanzen geltenden Konstanten zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung. — Ein Blick auf die Tabelle 3 lehrt ferner, dass die Atomkonstanten, und namentlich die Atomdispersion dieser so gebundenen Stickstoff-

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 510ff. (1895); III. Abh., Kap. „Dichloramine“.

atome grösser ist als in irgend einer Art der vorher besprochenen, nicht konjugierten Verbindungen. Es fragt sich nun, mit welcher Art der vorher erörterten, nicht konjugierten Carbimverbindungen die Ketazine am ehesten zu vergleichen sind. Da in diesen Körpern der Carbimstickstoff in der Bindungsform $^{N}-N=^{C}$ enthalten ist, d. h. seine dritte Valenz durch Stickstoff selbst abgesättigt, so sind die Ketazine mit keiner einzigen der vorher diskutierten Arten von Körpern ganz streng vergleichbar; denn in keinem dieser letztern ist der Carbimstickstoff wieder mit Stickstoff selbst verbunden, sondern mit Kohlenstoff, Sauerstoff Wasserstoff oder Halogen, entsprechend den Symbolen $^{O}-N=^{C}$, $^{C}-N=^{C}$, $^{H}-N=^{C}$, $^{Cl}-N=^{C}$, $^{Br}-N=^{C}$. Mit den konjugierten Ketazinen der allgemeinen Zusammensetzung $R_2C=N\cdot N=CR_2$ wären streng vergleichbar nur nicht konjugierte Verbindungen der Zusammensetzung $R_3C\cdot \underset{R}{N}\cdot N=CR_2$, um den Einfluss der Konjugation ganz ungetrübt zur Anschauung zu bringen. Körper der letztern Art haben mir leider nicht zur Verfügung gestanden. Da nun aber die Ketazine dem Hydrazin und den substituierten Hydrazinen verwandt sind, und da ich ferner schon längst nachgewiesen habe, dass in optischer Beziehung das Hydrazin dem Ammoniak und die substituierten Hydrazine den Aminen sehr nahe stehen[1]), so dürfen wir als das hier geeignetste Vergleichsobjekt für die Ketazine mit dem Komplex $C=N\cdot N=C$ die Imine mit dem Komplex $H\cdot N=C$, betrachten.

Eine Zusammenstellung der Konstanten des Carbimstickstoffatoms $^{C=N}-N=^{C}$ der Ketazine und derjenigen des Carbimstickstoffs $^{H}-N=^{C}$ der Imidoäther aus Tabelle 3, nämlich:

	r_a	r_D	$r_\gamma - r_a$
in Ketazinen, Mittel für $R_2C=N-N=CR_2$	4·18	4·20	0·37
in Imidoäthern, Mittel für $H-N=CR_2$	2·99	2·99	0·14

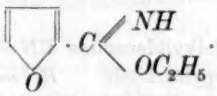
ergibt, dass die Konjugation der ungesättigten Gruppen — der Carbimgruppen — eine bedeutende Erhöhung der Atomrefraktionen r_a und r_D und ein geradezu enormes Anwachsen der Atomdispersion $r_\gamma - r_a$ des Stickstoffs zur Folge hat.

Die drei folgenden Körper der Tabelle 3 stellen drei andere Typen von konjugierten Carbimverbindungen dar.

Das Isocyantetrabromid, ein ziemlich leicht veränderlicher Körper, wurde, da er fest ist, sowohl bei höherer Temperatur im geschmolzenen

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 2519 (1893); **30**, 162 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 595 (1898).

Zustande, als auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung untersucht. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Konstanten für den Stickstoff (ein Atom) stimmen, wie ersichtlich, untereinander recht befriedigend überein. Diese Konstanten sind ebenfalls sehr hoch, noch grösser als bei den Ketazinen, insbesondere hinsichtlich der Dispersion. — Das Isocyantetrabromid, $Br_2C{=}N{\cdot}N{=}CBr_2$, zeigt in seiner Konstitution eine gewisse schematische Analogie mit den Ketazinen $R_2C{=}N{\cdot}N{=}CR_2$. In beiden Arten von Körpern sind zwei Carbimgruppen vorhanden, welche mittels der Stickstoffatome konjugiert sind. Aber die chemischen Eigenschaften der Körper sind recht verschieden und daher auch die optischen. Die starke Anhäufung von Halogen in der Nähe des Stickstoffs ist offenbar die Ursache des erhöhten Refraktions- und namentlich Dispersionsvermögens des Isocyantetrabromids, wie wir ähnliches auch bei den halogenisierten Imidoäthern und bei den Dichloraminen fanden[1]). Jedenfalls wird auch im vorliegenden Falle die Regel bestätigt, dass die optischen Funktionen durch eine Konjugation ungesättigter Atomkomplexe gestärkt werden.

Wieder eine andere Art von konjugierten Doppelbindungen enthält der nächst folgende Furylimidoäthyläther  In demselben ist die Carbimgruppe nicht mittels des Stickstoffs, sondern mittels des Kohlenstoffs konjugiert, und zwar nicht mit einer zweiten Carbimgruppe, wie in den vorstehend erörterten Fällen, sondern mit einem Äthylenkomplex des Furfuranringes. Dass diese Konjugation $C{=}C{-}C{=}N$ einen andern optischen Effekt haben muss als die vorher betrachtete $C{=}N{-}N{=}C$ ist nach aller Präzedenz zu erwarten. In der Tat finden wir die Konstanten des Carbimstickstoffs des Furylimidoäthers beträchtlich verschieden von denjenigen des Carbimstickstoffs der Ketazine oder des Isocyantetrabromids. — Der Furylimidoäther ist ein *konjugiertes* Analogon des vorher diskutierten Imidoäther der Fettsäuren, welche aber keine Konjugation aufweisen. Der Vergleich der Konstanten:

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Imidoäther der Fettsäuren, Mittel für	$H{-}N{=}CR_2$	2·99	2·99	0·14
Furylimidoäther	$H{-}N{=}C{\cdot}C{=}C$	3·71	3·71	0·63

bestätigt auch für die Klasse der Imidoäther die Erfahrung, dass alle spektrochemischen Funktionen, und besonders die Dispersion, infolge der Konjugation ansteigen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 510 (1895).

Während für den Furylimidoäther ein Vergleichsobjekt in den übrigen Imidoäthern vorlag, insofern allen diesen Körpern ein Carbimstickstoff $^{H}{-}N{=}^{C}$ gemeinsam ist, dessen dritte Valenz durch Wasserstoff abgesättigt wird, fehlt für das Schlussglied der Tabelle 3 das Phenylisocyanat, $\cdot N{=}C{=}O$, jedes Analogon. Denn in diesem Körper ist die Carbimgruppe nicht mittels des Kohlenstoffs konjugiert, wie im Furylimidoäther, sondern mittels des Stickstoffs, wie in den Ketazinen und dem Isocyantetrabromid; allein nicht, wie in diesen Körpen, konjugiert mit einem zweiten Stickstoffatom einer zweiten Carbimgruppe, sondern mit einem äthylenischen Kohlenstoffatom des Benzolrings: $C{=}C{-}N{=}C$. Wenn wir auch hier den Einfluss der Konjugation untersuchen wollen, so wäre das Phenylisocyanat noch am ehesten vergleichbar mit den nicht konjugierten Alkylalkylidenaminen oder dem Dipropylcarbimid im obersten Teile der Tabelle 3, insofern nämlich allen diesen Körpern ein Carbimstickstoff gemeinsam ist, dessen dritte Valenz durch Kohlenstoff abgesättigt ist: $^{C}{-}N{=}^{C}$. — Es hatte sich ergeben:

			r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Alkylalkylidenamine	$RN{=}CHR$ Mittel für	$^{C}{-}N{=}^{C}$	4·03	4·04	0·25
Dipropylcarbimid	$RN{=}C{=}NR$	$^{C}{-}N{=}^{C}$	3·91	3·91	0·23
dagegen finden wir bei					
Phenylisocyanat	$C_6H_5N{=}C{=}O$	$C{=}C{-}N{=}C$	3·71	3·74	0·43

Der letztere Körper, welcher einen konjugierten Carbimstickstoff enthält, zeigt nun zwar erfahrungsgemäss ein bedeutend grösseres Dispersionsäquivalent, allein die Refraktionsquivalente sind keineswegs grösser als diejenigen des nicht konjugierten Stickstoffs in den Alkylalkylidenaminen oder in dem Dipropylcarbimid. Es scheint hier also auf den ersten Blick eine Ausnahme von der allgemeinen Regel des Einflusses der Konjugation vorzuliegen, wenigstens hinsichtlich der Refraktionsäquivalente. Tatsächlich haben wir es aber hier mit einer Art von Aberration zu tun, deren Ursache vollkommen klar ist, und zwar feststellbar als eine Superponierung eines besondern konstitutiven Einflusses, welcher die Störung hervorruft.

Das Phenylisocyanat zeigt in der Tat eine besondere Eigentümlichkeit, nämlich die, dass das Kohlenstoffatom seiner Carbimgruppe $N{=}C$ zugleich einem Carbonylkomplex $C{=}O$ angehört: $C_6H_5 \cdot N{=}C{=}O$. Nun haben wir aber bereits in dem Kapitel über Isomerie Gelegenheit gehabt, daran zu erinnern, dass nach frühern Untersuchungen[1]) dem

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 586—589 (1898).

Stickstoff in den Amiden $X>N-CO\cdot Y$ kleinere Atomkonstanten zukommen als dem Stickstoff in den Aminen, $X>N-CH_2\cdot Y$. Die Oxydation der am Stickstoff gebundenen Gruppe CH_2 zu CO hat einen ähnlichen Effekt, wie der Übergang von einem Amin höherer zu einem solchen niederer Ordnung (tertiär → sekundär → primär) oder wie eine Verminderung der mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigten Kohlenstoffmenge. Die Verknüpfung der Carbonylgruppe CO mit dem Stickstoff ist nun offenbar bei dem Phenylisocyanat wie bei den Amiden die Veranlassung zur Herabsetzung der optischen Wirkungen.

Der Einfluss der Konjugation der Carbimgruppe mit der Phenylgruppe im Phenylisocyanat wird also durch den Einfluss des dem Carbimstickstoff angelagerten Carbonylkomplexes in bezug auf die *Refraktion*, kompensiert (sogar ein wenig unterkompensiert) — hinsichtlich der *Dispersion* ist aber, wie wir im vorstehenden sahen, und wie auch alle anderweitigen Erfahrungen lehren, der Einfluss ungesättigter Gruppen ein so viel mächtigerer, dass ihm durch die Gegenwart des Carbonyls im Phenylisocyanat nicht das Gleichgewicht gehalten werden kann. Die Atom*refraktion* des konjugierten Carbimstickstoffs des Phenylisocyanats ist daher annähernd gleich (sogar noch etwas kleiner) wie die Atomrefraktion des Stickstoffs in den nicht konjugierten Verbindungen (Alkylalkylidenamine usw.); die Atom*dispersion* des Stickstoffs im Phenylisocyanat muss dagegen trotz der Verknüpfung mit dem Carbonyl grösser sein als die Atomdispersion des Stickstoffs in den nicht konjugierten Verbindungen. Die Zugehörigkeit des Phenylisocyanats zu den konjugierten Gebilden wird also gerade durch die *Dispersion* charakterisiert, und es bewährt sich hier wieder die praktische Brauchbarkeit dieser physikalischen Eigenschaft; während die Refraktion im vorliegenden Falle, infolge der durch das Carbonyl bewirkten Störung, den regelmässigen Zusammenhang der chemischen und physikalischen Beziehungen nicht mehr unmittelbar zur Anschauung bringt.

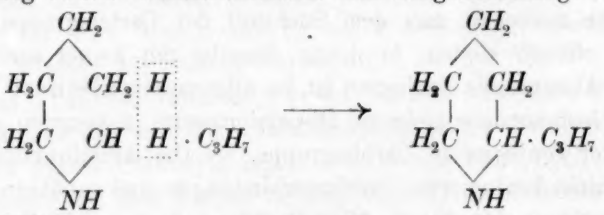
Überblickt man die aus der Tabelle 3 abgeleiteten Hauptresultate, so zeigt sich zunächst, dass dem Stickstoff der Carbimgruppe $N=C$ in solchen offenen Ketten, in denen dieselbe mit keiner andern ungesättigten Atomgruppe konjugiert ist, im allgemeinen kleinere Refraktions- und insbesondere kleinere Dispersionswerte zukommen als dem Stickstoff der konjugierten Carbimgruppe. — Die Atomfunktionen des Stickstoffs nicht konjugierter Carbimverbindungen sind annähernd gleich bei den Ketoximen, Aldoximen, Alkylalkylidenaminen und Dialkylimiden, also in den Kombinationen $^{O}-N=^{C}$ und $^{C}-N=^{C}$. Ist dagegen die dritte Valenz des Carbimstickstoffs nicht durch Sauerstoff oder Kohlenstoff

abgesättigt, wie in den genannten Körpern, sondern durch Wasserstoff, wie in den Imidoäthern, so sind die Atomfunktionen des Carbimstickstoffs der Form $^{H}{-}N{=}^{C}$ bedeutend kleiner, besonders hinsichtlich der Dispersion. Wird die dritte Valenz des Carbimstickstoffs durch Halogen befriedigt wie in dem Chlor- und Brommidokohlensäureäther, so steigen die optischen Funktionen des Stickstoffs gegenüber denjenigen in den Imidoäthern, und zwar wieder am auffallendsten in bezug auf die Dispersion. Dies entspricht dem schon seit längerer Zeit bekannten Verhalten der Dichloramine Cl_2NR gegenüber denjenigen der Amine H_2NR. — Bei den konjugierten Carbimverbindungen konnte nachgewiesen werden, dass die Art der stattfindenden Konjugation nicht ohne Einfluss auf die optischen Äquivalente ist, dass es u. a. nicht gleichgültig ist, ob zwei Carbimgruppen miteinander oder eine solche mit einer Äthylengruppe konjugiert sind. Das Beobachtungsmaterial ist aber noch nicht zahlreich genug, um hier in bezug auf die Grössenordnung der Konstanten des Stickstoffs in seinen verschiedenen Konjugationsformen Regeln ableiten zu können.

Ringschluss und Folgeerscheinungen bei ungesättigten heterozyklischen Systemen (Heterozyklenen).

Dass bei den gesättigten heterozyklischen Systemen ebenso wie bei den homozyklischen der Ringschluss spektrochemisch inert ist, hatte ich schon vor vielen Jahren, und zwar zuerst an Sauerstoff als Ringglied enthaltenden Gebilden, wie Paraldehyd, Äthylenoxyd usw. nachgewiesen[1]). Später zeigte ich, dass bei den Stickstoff als ringbildenden Konstituenten enthaltenden Piperidinverbindungen der nämliche Tatbestand vorliegt[2]).

Es mag hier unter den zahlreichen Beobachtungen der letztern Art nur eine als Exempel herausgegriffen werden. Das Coniin (α-Propylpiperidin) kann entstanden gedacht werden aus Dibutylamin durch Abspaltung zweier Wasserstoffatome und Ringschliessung:



[1]) Lieb. Ann. **203**, 43ff (1880); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 319ff. (1887); Ber. D. chem. Ges. **24**, 656 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 223. 502ff. (1895).

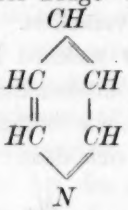
Ziehen wir also von den beobachteten spektrochemischen Funktionen des Dibutylamins diejenigen zweier Wasserstoffatome ab, so müssen die so erhaltenen Zahlenwerte identisch sein mit den dem Coniin zukommenden optischen Äquivalenten — vorausgesetzt, dass der stattfindende Ringschluss inert bleibt, d. h. die optischen Funktionen der konstituierenden Atome des entstandenen Ringgebildes nicht verändert.

Anstatt des normalen Dibutylamins, für welchen keine Beobachtungen vorliegen, dürfen wir das von mir untersuchte Diisobutylamin benutzen, da derartige Zweigisomerie wie bekannt von keinem merklichen optischen Einfluss ist. Es ergibt sich dann:

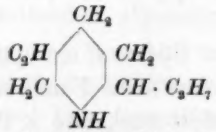
			M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
I 97	Diisobutylamin	$N_8H_{17}N$	42·63	42·84	1·11
		H_2	2·21	2·10	0·07
	Berechnet	$C_8H_{15}N$	40·42	40·74	1·04
I 94	Gefunden Coniin 1.		40·38	40·58	1·07
	„ „ 2.		40·23	40·43	1·09

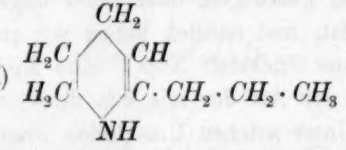
Die Übereinstimmung zwischen den aus Diisobutylamin berechneten optischen Äquivalenten für $C_8H_{15}N$ und bei den zwei Präparaten von Coniin verschiedener Provenienz experimentell bestimmten Molrefraktionen, bzw. -dispersionen ist eine ausgezeichnete. Sie beweist, dass die Ringschliessung bei der Bildung des Coniins spektrochemisch inert ist, und dass die Stickstoffatome ebenso wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den heterozyklischen Systemen der Piperidinverbindungen die nämlichen spektrochemischen Funktionen besitzen wie im Diisobutylamin und den übrigen aliphatischen (offen kettenförmigen) sekundären Aminen.

Nun ist aber festgestellt, dass der Stickstoff ein optisch ganz ausserordentlich konstitutives Element ist, dass seine Funktionen selbst in den aliphatischen Verbindungen differenziert sind, und z. B. verschieden in den primären, sekundären und tertiären Aminen, also je nachdem eine oder mehrere seiner Valenzen durch Kohlenstoff oder durch Wasserstoff abgesättigt sind. Es ist ferner nachgewiesen worden, dass die optischen Atomfunktionen des Stickstoffs auch dadurch modifiziert werden, ob er mit einer gesättigten oder einer ungesättigten Atomgruppe direkt kombiniert ist; und endlich haben wir auch gefunden, dass der carbimisch gebundene Stickstoff $N{=}C$ eine Änderung seiner Funktionen erleidet, je nach der Art der mit ihm direkt vereinigten Atome oder Atomkomplexe. Unter solchen Umständen drängt sich die Frage auf, ob auch in den *ungesättigten* heterozyklischen Stickstoffverbindungen — wie in den gesättigten — der Ringschluss inert bleibt, oder ob hier vielleicht die

Atomfunktionen des optisch so sehr sensitiven Stickstoffatoms in einer spezifischen Weise modifiziert werden, und ob etwa infolge dieses Einflusses auch andere mehrwertige Atome oder Atomgruppen in ihren optischen Funktionen eine Änderung erleiden. Die grosse praktische Bedeutung dieser Frage wird sofort ersichtlich, wenn wir z. B. die Strukturformel  des Pyridins betrachten. Sollten hier etwa infolge des heterozyklischen Ringschlusses die Atomfunktionen des Stickstoffs, also auch der Carbimgruppe $N = C$, eine besondere Differenzierung erfahren, so schien es nicht unmöglich, dass dies auch auf die Äthylengruppen $C = C$ dieses Ringsystems nicht ohne Einfluss bleiben würde. Eine Prüfung schien um so notwendiger, als sich bei einigen vorläufigen Versuchen zur Ableitung der Konstanten des Stickstoffs in verschiedenen Ringsystemen sehr merkwürdige Resultate ergeben hatten.

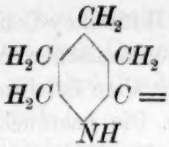
Bei der Untersuchung dieser wichtigen Frage können wir zweckmässig wieder von dem oben benutzten Coniin ausgehen. Die Atomfunktionen des Stickstoffs in dieser gesättigten heterozyklischen Verbindung, deren eines der sechs Ringglieder das Stickstoffatom bildet, ergibt sich wie folgt:

			M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
I 94. Coniin (Mittel aus 2 Beob.)	$C_8H_{17}N$		40·31	40·51	1·08
	C_8H_{17}		37·671	37·875	0·924
im Coniin 		N	2·639	2·635	0·156
Als Mittel für aliphatische Sekundäramine war früher[1]) erhalten worden		$(-C-)_2N^H$	2·604	2·649	0·135

Unter den ungesättigten Derivaten des Coniins habe ich das um zwei Wasserstoffatome ärmere, natürliche Alkaloid γ-Coniceïn untersucht[2]). Für die Konstitution desselben kommen unter den möglichen Formeln nur zwei in Betracht: (I)  und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 502 (1895) Abhdl. III, Kap. „Sekundäre Amine".

[2]) Loc. cit. **22**, 382 und Tafel IV, Nr. 183, S. 394—395 (1897).

(II) 

von denen die erstere die gebräuchliche ist. Es muss hier aber ausdrücklich bemerkt werden, dass eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen beiden gleich berechtigten Symbolen bisher nicht vorliegt[1]).

Wenn wir nun nach den obigen Erwägungen a priori nichts sicheres darüber aussagen können, welcher Art die Atomfunktionen des Stickstoffs in einem Gebilde der Formel (I) — das einen *ungesättigten heterozyklischen* Kern enthält — sein werden, insbesondere, ob diese Atomfunktionen gleich, grösser oder kleiner sind als diejenigen des Stickstoffs im Coniin, welches einen *alizyklischen*, d. h. *gesättigten* Kern enthält, so können wir im Gegenteil bei der Formel (II) auf Grund der bisherigen Erfahrungen von vornherein die Grössenordnung der Stickstoffkonstanten abschätzen. Denn da der Stickstoff sich in diesem Falle innerhalb eines alizyklischen Kerns befindet, welcher indessen mit einer ungesättigten Seitenkette direkt verbunden ist, so müssen hier die optischen Funktionen des Stickstoffs nicht nur diejenigen im Coniin erreichen, sondern sogar noch übertreffen: weil ja, wie bekannt, eine solche unmittelbare Verkettung mit Äthylengruppen u. a. ungesättigten Komplexen die Atomfunktionen des Stickstoffs erhöht, so z. B. in den aromatischen Aminen[2]). Die Beobachtung führte nun zu folgendem, sehr interessantem Resultate:

		M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
V 183. γ-Coniceïn	$C_8H_{15}/\!=\!N$	39·03	39·32	1·06
	$C_8H_{15}/\!=$	37·301	37·480	1·082
	N	1·729	1·740	−0·022

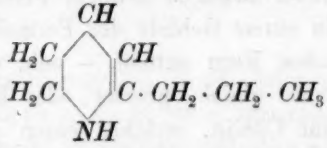
Die Atomfunktionen des Stickstoffs im γ-Coniceïn sind also keineswegs *grösser* als diejenigen im Coniin oder den aliphatischen Sekundäraminen, wie es der Fall sein müsste, wenn dem γ-Coniceïn die Strukturformel II zukäme, ja sie erreichen dieselben nicht einmal, sondern sind sehr viel *kleiner*, und die Dispersion wird sogar negativ! d. h. das Stickstoffatom im γ-Coniceïn trägt nichts zur Zerstreuung des Lichtes bei, vermindert dieselbe vielmehr um etwas.

Dieses Ergebnis ist sowohl in chemischer, als auch in optischer Beziehung bedeutungsvoll. In chemischer Hinsicht führt es zu dem

---

[1]) J. W. Brühl, E. Hjelt u. O. Aschau: Die Pflanzenalkaloide, S. 49 (1900).
[2]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 501 ff. (1895).

entscheidenden Schlusse, dass die obige Strukturformel II für das γ-Coniceïn ganz ausgeschlossen ist, denn sie führt zu spektrochemischen Atomfunktionen des Stickstoffs, deren Grössenordnung nach allen Erfahrungen bei derartig konstituierten Körpern unmöglich wäre. Die gebräuchliche Strukturformel I ist demnach in der Tat die einzige für das γ-Coniceïn zulässige.

In optischer Beziehung ergibt sich aus den am γ-Coniceïn gemachten Beobachtungen zunächst, wenn man von allen hypothetischen Annahmen absieht, die rein tatsächliche Feststellung, dass der „heterozyklenen" Stickstoffverbindung  kleinere

Molfunktionen zukommen als die Berechnung mittels der bisherigen atomaren Zahlenwerte für ein ungesättigtes zyklisches Sekundäramin erwarten liess. — Macht man die konventionelle Annahme, dass der Äthylenbindung in diesem Körper die gewöhnlichen optischen Äquivalente zukommen, so werden die optischen Dekremente, welche sich aus der Differenz zwischen den Stickstoffkonstanten des Coniins und γ-Coniceïns ergeben, allein dem Stickstoffatom selbst zugewiesen.

Während das Coniceïn ein hexazyklisches Sekundäramin darstellt, gehört das Pyrrol zu den pentazyklischen Sekundäraminen. Es steht zu dem Diäthylamin in ähnlicher Beziehung wie das Coniceïn zu Dibutylamin oder zu Coniin:

Diäthylamin Pyrrol

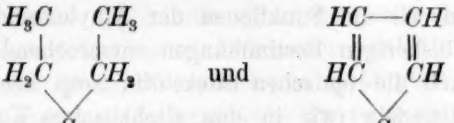
Die Beobachtungen führten nun zu folgenden Ergebnissen:

			M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
I 29.	Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	24·07	24·20	0·66
		C_4H_{11}	21·593	21·565	0·552
		N	2·477	2·635	0·108
I 26.	Pyrrol	$C_4H_5\overline{)}_2N$	20·75	20·90	0·86
		$C_4H_5\overline{)}_2$	18·647	18·673	0·796
		N	2·103	2·227	0·064

Auch bei dem pentazyklischen Pyrrol findet man also ein optisches Dekrement, wie bei dem hexazyklischen Coniceïn, und die atomaren

Werte des Pyrrolstickstoffs sind, wenn auch nicht in gleichem Masse wie bei dem Coniceïn, so doch merklich kleiner wie die Atomwerte des in aliphatischen oder alizyklischen Verbindungen enthaltenen Stickstoffs.

In demselben Verhältnis wie Diäthylamin zu Pyrrol stehen nun auch die beiden Schwefelverbindungen



Äthylensulfid und Thiophen

Hier zeigten die Beobachtungen die folgenden Beziehungen:

		M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
V 143. Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	28·35	28·51	0·88
	C_4H_{10}	20·490	20·514	0·516
	S	7·860	7·996	0·364
V 142. Thiophen	$C_4H_4\overline{\vert}_2S$	24·14	24·33	1·08
	$C_4H_4\overline{\vert}_2$	17·544	17·622	0·760
	S	6·596	6·708	0·320

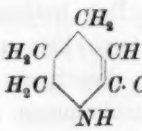
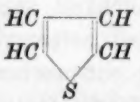
Also auch bei den Sulfiden ergibt sich die Erscheinung, welche wir bei den Aminen kennen lernten: Das heterozyklene Sulfid zeigt ein optisches Dekrement, wie die heterozyklenen Amine, und dem Schwefel wie dem Stickstoff scheinen in derartigen, ungesättigten Ringsystemen kleinere Atomfunktionen zuzukommen als in aliphatischen oder in heterozyklenen Sulfiden und Aminen.

In den vorstehenden Berechnungen ist die Annahme enthalten, dass den Äthylenbindungen ($\overline{\vert}$) in diesen heterozyklenen Systemen die gewöhnlichen optischen Äquivalente zukommen; selbstverständlich ist diese Annahme eine rein konventionelle. Wir dürfen sogar, da bekanntlich nach den bisherigen Erfahrungen den konjugierten Äthylenbindungen, also in dem Complex $C=C-C=C-C$, höhere Inkremente zukommen als den nicht konjugierten in der Atomfolge $C=C-C-C=C$, und ebenso auch den mit optisch „effektvollen" Atomen, wie z. B. Stickstoff, direkt kombinierten Äthylengruppen, $N-C=C-C$, höhere Werte eigen sind als den indirekt verknüpften, $N-C-C=C$, mit Wahrscheinlichkeit sagen, dass die obige Annahme in den vorher erörterten Fällen heterozyklener Systeme den tatsächlichen Verhältnissen wohl nicht entsprechen dürfte. Allein da vorläufig noch die experimentellen Daten fehlen, um beide Arten von Variablen: einerseits die Stickstoff-, respektive Schwefelfunktionen,

anderseits die Äthylenfunktionen in den hier erörterten heterozyklischen Systemen numerisch auszuwerten, und so die beobachteten Gesamtdekremente in die Zahlengrössen der beiderseitigen Einflüsse zu zerlegen, bleibt praktisch nichts anderes übrig, als konventionell entweder die optischen Funktionen der Äthylenbindungen oder diejenigen der Stickstoff-, resp. Schwefelatome als konstant zu setzen. Im vorstehenden haben wir die Funktionen der Äthylenbindungen als konstant und den bisherigen Bestimmungen entsprechend eingesetzt. Wir können aber auch die optischen Stickstoff-, resp. Schwefeläquivalente als konstant behandeln (wie in den aliphatischen Körpern) und die Variabilität auf die Äthylenbindungen übertragen. Die im Hinblick auf die später noch zu erörternden Verhältnisse nicht uninteressante Operation ergibt dann für das vorstehend diskutierte Beobachtungsmaterial die folgenden Zahlenwerte:

Tabelle 4.

Äquivalent ⌐ der Äthylenbindung in Heterozyklen.

		M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
I 94. Coniin (Mittel aus 2 Beobacht.)	$C_8H_{17}N$	40·31	40·51	1·08
	H_2	2·206	2·102	0.072
	$C_8H_{15}N$	38·104	38·408	1·008
V 183. γ-Coniceïn	$C_8H_{15}N⌐$	39·03	39·22	1·06
in Coniceïn	 $\models$	**0·926**	**0·812**	**0·052**
I 29. Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	24·07	24·20	0·66
	H_6	6·618	6·306	0·216
	C_4H_5N	17·452	17·894	0·444
I 26. Pyrrol	$C_4H_5N⌐_2$	20·75	20·90	0·86
	$⌐_2$	3·298	3·006	0·416
in Pyrrol	$\models$	**1·649**	**1·503**	**0·208**
V 143. Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	28·35	28·51	0·88
	H_6	6·618	6·306	0·216
	C_4H_4S	21·732	22·204	0·664
V 142. Thiophen	$C_4H_4S⌐_2$	24·14	24·33	1·08
	$⌐_2$	2·408	2·126	0·416
in Thiophen	 $\models$	**1·204**	**1·063**	**0·208**

Als Normalwerte der Äthylenverbindung waren früher erhalten worden die Zahlen: ⌐ norm. 1·836 1·707 0·23.

Dieselben sind in allen Fällen grösser als die aus obigen heterozyklenen Körpern abgeleiteten Äquivalente der Äthylenbindung.

Zieht man von den Normalwerten einer resp. zweier Äthylenbindungen diejenigen Äquivalente von $\overline{\Gamma}$ resp. $\overline{\Gamma}_2$ ab, welche aus Coniceïn, resp. aus Pyrrol und Thiophen ermittelt wurden, so ergeben sich die optischen Dekremente Δ, welche die genannten Körper gegenüber den aus ihren gesättigten Generatoren Coniin, Diäthylamin und Äthylsulfid abgeleiteten („berechneten") Molfunktionen aufweisen. Zu numerisch identischen Dekrementen führt offenbar die Differenz zwischen den Stickstoffkonstanten in gesättigten sekundären Aminen und den vorher aus Coniceïn, resp. Pyrrol berechneten Stickstoffäquivalenten oder zwischen dem optischen Schwefeläquivalent im Äthylsulfid und im Thiophen. Und endlich erhält man dieselben Dekremente Δ auch aus der direkten Vergleichung der beobachteten Molfunktionen der heterozyklenen Körper mit denjenigen Zahlenwerten, welche sich für die betreffende Zusammensetzung aus den beobachteten Molfunktionen ihrer gesättigten Generatoren berechnen lassen. Die letztere Art der Ableitung ist hier in der folgenden kleinen Tabelle 5 ausgeführt.

Tabelle 5.

					M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
I 94.	Coniin	$(C_8H_{17}N) - H_2$	=	$C_8H_{15}N$	38·104	38·408	1·008
				norm. $\overline{\Gamma}$	1·836	1·707	0·23
	„	„ „	=	$C_8H_{15}N\overline{\Gamma}$	39·940	40·115	1·238
V 183.	Coniceïn			„	39·03	39·22	1·06
		Δ			0·910	0·895	0·178
I 29.	Diäthylamin	$(C_4H_{11}N) - H_6$	=	C_4H_5N	17·452	17·894	0·444
				norm. $\overline{\Gamma}_2$	3·672	3·414	0·46
	„	„ „		$C_4H_5N\overline{\Gamma}_2$	21·124	21·308	0·904
I 26.	Pyrrol			„	20·75	20·90	0·86
		Δ			0·374	0·408	0·044
V 143.	Äthylsulfid	$(C_4H_{10}S) - H_6$	=	C_4H_4S	21·732	22·204	0·664
				norm. $\overline{\Gamma}_2$	3·672	3·414	0·46
	„	„ „		$C_4H_4S\overline{\Gamma}_2$	25·404	25·618	1·124
V 142.	Thiophen			„	24·14	24·33	1·08
		Δ			1·264	1·288	0·044

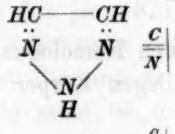
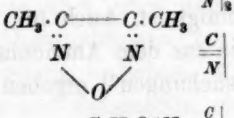
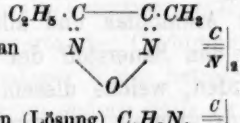
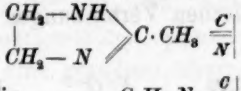
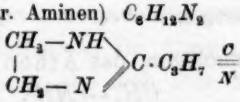
Diese Werte Δ oder die optischen Dekremente, welche das gesamte Mol der betreffenden heterozyklenen Gebilde gegenüber den aus ihren gesättigten Generatoren abgeleiteten Molfunktionen ergibt, haben wir also vorher konventionell entweder auf die Funktionen des Stickstoff-, resp. Schwefelatoms oder aber auf die der Äthylenbindungen in den erörterten heterozyklenen Körpern übertragen.

Carbimbindung in heterozyklenen Systemen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob in heterozyklenen Gebilden, ähnlich wie der doppelten Kohlenstoff- oder Äthylenbindung $\ulcorner\!\urcorner$, etwa auch der zwischen Stickstoff und Kohlenstoff stattfindenden doppelten oder Carbimbindung, welche wir hinfort mit dem Symbol $\overset{C}{=}\!\!\!

Tabelle 6.

Inkrement der Carbimbindung $\overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$ in Heterozyklen.

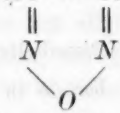
			M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
I 14.	Osotriazol	$C_2H_3N_3 \overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	16·58	16·69	0·58
	ber. (N in NH_3)	$C_2H_3N_3$	15·002	15·646	0·402
		$\overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	1·578	1·044	0·178
	in Osotriazol		**0·789**	**0·522**	**0·089**
V 149.	Dimethylfurazan	$C_4H_6O{<}N_2 \overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	23·86	23·98	0·66
	ber. (N in NH_3)	$C_4H_6O{<}N_2$	22·255	22·869	0·531
		$\overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	1·605	1·111	0·129
	in Dimethylfurazan		**0·803**	**0·556**	**0·065**
V 157.	Äthylmethylfurazan	$C_5H_8O{<}N_2 \overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	28·43	28·57	0·77
	ber. (N in NH_3)	$C_5H_8O{<}N_2$	26·826	27·472	0·642
		$\overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	1·604	1·098	0·128
	in Äthylmethylfurazan		**0·802**	**0·549**	**0·064**
V 207.	Äthenyläthylenamidin (Lösung)	$C_4H_8N_2 \overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	24·29	24·43	0·84
	ber. (N in sekundär. Aminen)	$C_4H_8N_2$	23·492	23·710	0·714
	in Äthenyläthylen-amidin		**0·798**	**0·720**	**0·126**
V 169.	Butenyläthylenamidin	$C_6H_{12}N_2 \overset{C}{\underset{N}{\equiv}}$	33·23	33·42	1·06
	ber. (N in sekundär. Aminen)	$C_6H_{12}N_2$	32·634	32·916	0·936
	in Butenyläthylen-amidin		**0·596**	**0·504**	**0·124**

um die optischen Funktionen der Carbimbindungen zu ermitteln, ausser den gewöhnlichen Werten für Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch die Werte für drei Stickstoffatome einzusetzen, von denen eins anders-artig gebunden ist als die beiden übrigen. Da nun nach frühern Untersuchungen[1]) der Stickstoff in der Amingruppe des Ammoniaks,

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2517 (1893); Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 25 (1891), **16**, 498 (1895), **25**, 596 (1898).

H_2N-H, der aliphatischen Primäramine, H_2N-R, der Hydrazine H_2N-NH_2, H_2N-NHR und H_2N-NR_2, und auch des Hydroxylamins H_2N-OH, fast absolut identische Konstanten aufweist, so dürfen wir zur Ableitung der optischen Inkremente der Carbimbindungen im Osotriazol für die drei Stickstoffatome desselben mit einiger Annäherung an die Wirklichkeit (vgl. die Seite 49 folgenden Ausführungen) die nämlichen Werte einsetzen, welche diesem Elemente im Ammoniak zukommen.

In den beiden folgenden Homologen, dem Dimethylfurazan und Äthylmethylfurazan, liegen Körper der Struktur



vor. in welchen also jedes Stickstoffatom, ähnlich wie in den Oximen, mit einem Sauerstoffatom vereinigt ist. Auch für diese Stickstoffatome sind hier wieder wie vorher die aus dem Ammoniak ermittelten Zahlenwerte benutzt, da frühere Untersuchungen[1]) ergeben hatten, dass β-Hydroxylamin, $\begin{matrix}H_3C\\H\end{matrix}\!\!>N-OH$, in welchem also die Stickstoffvalenzen sowohl mit Kohlenstoff, als auch mit Wasserstoff und Sauerstoff abgesättigt sind, praktisch identische Konstanten für den Stickstoff aufweist wie Hydroxylamin selbst, wie Ammoniak und alle andern obengenannten Amidoverbindungen. Für den Sauerstoff der Furazane sind aber die Konstanten eingesetzt worden, welche diesem Element im Hydroxylamin und im β-Methylhydroxylamin zukommen[2]), und welche so gut wie identisch sind mit den Zahlenwerten des Hydroxylsauerstoffs im Wasser und in den organischen Verbindungen:

		r_a	r_D	$r_\gamma - r_a$
Sauerstoff in den Hydroxylaminen	$^{H-}O^{-C}$	1·535	1·565	0·015
„ im Wasser	$^{H-}O^{-H}$	1·484	1·606	0·018
„ in organ. Hydroxylverbind.	$^{H-}O^{-N}$	1·506	1·521	0·019

Die beiden letzten Homologen, das Äthenyläthylenamidin und das Butenyläthylenamidin, $\begin{matrix}CH_2-NH\\|\\CH_2-N\end{matrix}\!\!>C.R$, enthalten jedes zwei verschiedenartig gebundene Stickstoffatome, das eine einer Carbimgruppe, das andere einer sekundären Amingruppe angehörig. Da aber beide Stickstoffatome mit je zwei Kohlenstoffatomen verkettet sind, so

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2519 (1893).

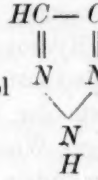
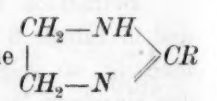
[2]) Loc. cit. 2517—2518.

setzen wir hier auch für beide die aus aliphatischen Sekundäraminen abgeleiteten Konstanten des Stickstoffs ein.

Es ist nun leicht ersichtlich, dass bei den in Tabelle 6 zusammengestellten Körpern weder die Stickstoff-, noch die Sauerstoffatome in irgend einem Falle genau in derselben Bindungsform enthalten sind wie im Ammoniak, Hydroxylamin usw., deren optische Stickstoff- und Sauerstoffäquivalente wir auch für jene Körper benutzen. Die hierin liegende Annahme der optischen Konstanz der beiden Elemente in ringförmiger und in kettenförmiger Bindung kann daher sicherlich keine scharf zutreffende sein. Um so mehr ist diese Annahme eine hypothetische, als wir es in dem Repräsentanten der Tabelle 6 mit heterozyklenen Systemen zu tun haben, deren eigenartiges Verhalten erst im vorigen Abschnitt nachgewiesen worden ist. Mangels einer andern Grundlage müssen wir uns aber jener wenigstens als annähernd konstant zu betrachtenden Atomfunktionen zur Ableitung der optischen Äquivalenz der Carbimbindung bedienen. Indem wir also die Atomfunktionen des Stickstoffs und Sauerstoffs, ebenso wie die des Wasserstoffs und Kohlenstoffs, in den hier zu untersuchenden ringförmigen Gebilden annähernd gleich setzen denjenigen Werten, welche diesen Elementen im Ammoniak, Hydroxylamin, den aliphatischen Aminen zukommen, übertragen wir alle konstitutiven Einflüsse der heterozyklenen Systeme auf die Zahlenwerte der Carbimbindung — wie wir es im vorigen Abschnitte in analoger Weise betreffs der Äthylenbindung getan haben. Im einen wie im andern Falle ist dies Verfahren für unsere Zwecke anwendbar und auch genügend.

Betrachten wir nun die auf dem angegebenen Wege ermittelten und in Tabelle 6 zusammengestellten optischen Äquivalente der Carbimbindung, so zeigt sich eine geradezu überraschende Übereinstimmung der einzelnen Werte, namentlich in bezug auf die Refraktion. Die hier angeführten Körper haben nur das eine gemeinsam, dass sie alle einen pentazyklischen Kern enthalten; im übrigen ist aber sowohl ihre elementare Zusammensetzung, als auch ihre Konstitution eine sehr verschiedenartige. Im Osotriazol kommen drei zusammenhängende Stickstoffatome vor, in den Furazanen zwei solcher, durch Sauerstoff verknüpft, in den Amidinen zwei ungleichartig gesättigte und mittels Kohlenstoff verbundene Stickstoffatome. Das Osotriazol und die Furazane enthalten je zwei Carbimbindungen, die Amidine dagegen nur eine. Ungeachtet all dieser Verschiedenheiten erweist sich aber das optische Äquivalent der Carbimbindung in allen Fällen als recht nahe übereinstimmend. — Ob innerhalb anderweitiger ringförmiger Systeme, z. B.

hexazyklischer, Inkremente der Carbimbindung von ähnlicher Grössenordnung und Konstanz bestehen, darüber kann zurzeit mangels eines geeigneten Beobachtungsmaterials nichts bestimmtes ausgesagt werden.

Die uns hier besonders interessierende Frage ist: Wie verhält sich das optische Äquivalent der Carbimbindung in zyklischen Gebilden zu demjenigen in kettenförmigen, aliphatischen? Diese Frage ist nicht so einfach und mit einem Worte zu beantworten. Denn wir haben ja in einem vorhergehenden Abschnitte (S. 29) gesehen, dass dem carbimisch gebundenen $N^{=C}$ in kettenförmigen Substanzen keine durchgehends konstanten Atomfunktionen zukommen, sondern von Klasse zu Klasse mehr oder weniger modifizierte, je nach der Natur der Atome oder Radikale, welche mit dem Carbimkomplex verbunden sind. Da in den Heterozyklenen der Tabelle 6 die dritte Valenz des Carbimstickstoffs entweder mittels eines andern Stickstoffatoms oder mittels Sauerstoffs oder Kohlenstoffs abgesättigt ist, so werden wir die Carbimbindung nur solcher kettenförmigen Gebilde zu den Vergleichungen heranziehen dürfen, in welchen die dritte Valenz des Carbimstickstoffs durch dieselben Elemente abgesättigt ist, wie in den erörterten heterozyklenen Carbimgebilden. Für das Osotriazol  bilden also die Ketazine $R_2C{=}N-N{=}CR_2$ das geeignetste Vergleichsobjekt, für die Furazane die Oxime $HO{-}N{=}CR_2$ und für die Amidine  die Alkylalkylidenamine $R_3C-N=CR_3$ oder die Dialkylcarbimide $R_3C-N=C=N-CR_3$

Die optischen Äquivalente der doppelten Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff — der „Carbimbindung" — in diesen *aliphatischen* Vergleichsobjekten sind nun vorläufig noch unbekannt. Wir werden aber diese Äquivalente ableiten können und durch Subtraktion der optischen Äquivalente des *einfach* verketteten Stickstoffatoms von den Äquivalenten des *carbimisch* verketteten Stickstoffatoms, welche wir Seite 31 bestimmten. Also z. B. bei den Oximen, $HO-N=CR_2$, ergibt sich das optische Äquivalent der Carbimbindung $\left|\frac{C}{N}\right|$, indem wir

von den Funktionen des Oximstickstoffs $^{O}-N=C$ die Funktionen des Stickstoffs $^{O}-N<^{C}_{H}$ in β-Alkylhydroxylaminen, $HO—NH(CR_3)$, abziehen. Auf diesen Wegen gelangt man zu folgenden in Tabelle 7 zusammengestellen Vergleichsergebnissen in bezug auf die optischen Äquivalente r der Carbimbindung in offenen Ketten und in heterozyklischen Systemen.

Tabelle 7.

Vergleichung der Carbimbindung in offenen Ketten und Heterozyklen

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Ketazine, $R_2C=N-N=CR_2$ (Mittel)	$N-N=C$	4·18	4·20	0·37
Prim. aliph. Hydrazine, $H_2N-NH.CR_3$ (Mittel)	$N-N<^{C}_{H}$ [1])	2·311	2·446	0·074
in Ketazinen, $R_2C=N-N=CR_2$	$\overset{C}{\underset{N}{\vert}}$	1·869	1·754	0·296
in Osotriazol, $\begin{matrix}CH=N\\ \vert\\ CH=N\end{matrix}>NH$ (S. 47)	$\overset{C}{\underset{N}{\vert}}$	0·789	0·522	0·089
Oxime, $R_2C=N-OH$ (Mittel)	$O-N=C$	3·921	3·935	0·251
β-Methylhydroxylamin, $H_2C—NH—OH$	$O-N<^{C}_{H}$ [2])	2·325	2·479	0·076
in Oximen, $R_2C=N-OH$	$\overset{C}{\underset{N}{\vert}}$	1·596	1·456	0·175
in Furazanen, $\begin{matrix}CR=N\\ \vert\\ CR=N\end{matrix}>O$ (Mittel)	$\overset{C}{\underset{N}{\vert}}$	0·802	0·552	0·064
Alkylalkylidenamine, $R_2C-N=CHR$ (Mittel)	$C-N=C$	4·035	4·040	0·250
Dipropylcarbimid, $H_7C_3-N=C=N-C_3H_7$	$C-N=C$	3·91	3·91	0·23
Hauptmittel für	$C-N=C$	3·972	3·975	0·24

[1]) Anstatt der Stickstoffkonstanten des Radikals $-NH(CR_3)$ in primären aliphatischen Hydrazinen, welche hier einzusetzen wären, aber bisher nicht bekannt sind, da solche Körper noch nicht untersucht wurden, sind hier die Konstanten des Stickstoffs in primären aliphatischen Aminen benutzt worden. Unzweifelhaft ist dies zulässig, weil der Stickstoff der $-NH_2$-Gruppe in allen Hydrazinen die nämlichen Konstanten zeigt wie im Ammoniak und in den primären aliphatischen Aminen, und weil der Stickstoff der Gruppe $-N(CR_3)_2$ in den as. sekundären aliphatischen Hydrazinen die nämlichen Konstanten besitzt wie in den sekundären aliphatischen Aminen [Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 595—596 (1898)]. Denn hieraus folgt unmittelbar, dass auch die Stickstoffkonstanten in der Gruppe $-NH(CR_3)$ der primären aliphatischen Hydrazine und der primären aliphatischen Amine praktisch identisch sein müssen.

[2]) Das β-Methylhydroxylamin, welches das geeignetste Vergleichsobjekt für die Oxime bildet, ist schon 1893 [Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2508 ff.] untersucht, und die hier benutzten Konstanten eines Stickstoffatoms sind daselbst (S. 2519) bestimmt worden. Die Beobachtungen an dem genannten Körper finden sich ferner angeführt in der Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 196 und Tabellen S. 214—215 und 220—221; Abhandlung I, Nr. 3.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Aliph. Sekundäramine, $(R_3C)_2NH$ (Mittel)	$C-N<^{C}_{H}$	2·604	2·649	0·135
in Alkylalkylidenaminen, $R_3C-N=CHR$ in Dipropylcarbimid, $H_7C_3-N=C=N-C_3H_7$	$\frac{C}{N}\Big\vert$	1·368	1·326	0·105
in Amidinen, $\begin{matrix} CH_2-NH \\ \vert \\ CH_2-N \end{matrix} \Big\rangle CR$ (Mittel)	$\frac{C}{N}\Big\vert$	0·697	0·612	0·125

Die Tabelle 7 enthält die Serien. In der obersten finden wir an erster Stelle die Mittelwerte der vorher (S. 34) aus den Ketazinen abgeleiteten Konstanten des Stickstoffs $^{N}-N=^{C}$; in der zweiten Horizontalreihe sind die Mittelwerte für das Stickstoffatom $^{N}-N<^{C}_{H}$ in dem alkylierten Aminradikal $-NH.CR_3$ der primären aliphatischen Hydrazine $H_2N-NH.CR_3$ verzeichnet. Die Differenzen, in der dritten Zeile, stellen somit das spektrochemische Äquivalent der Carbimbindung $\frac{C}{N}\Big\vert$ in den Ketazinen dar, also in offenen, kettenförmigen Gebilden, deren Carbimstickstoff selbst wieder mit Stickstoff verbunden ist. Die vierte Zeile enthält die vorher (S. 47) abgeleiteten Äquivalente der Carbimbindung $\frac{C}{N}\Big\vert$ für das heterozyklische Vergleichsobjekt, das Osotriazol, dessen Carbimstickstoffatome im Ringe gleichfalls mittels Stickstoffs abgesättigt sind wie in den Ketazinen. — Es zeigt sich nun, dass die optischen Äquivalente der Carbimbindung in den offen kettenförmigen Ketazinen viel höher sind als in dem zyklischen Osotriazol, und zwar sowohl hinsichtlich der Refraktionskonstanten r_α und r_D, als auch der Dispersionskonstante $r_\gamma - r_\alpha$.

Die zweite Serie bringt zunächst die bei den Oximen gefundenen Konstanten des Stickstoffatoms $^{O}-N=^{C}$, dann in der nächsten Zeile, die Stickstoffkonstanten $^{O}-N<^{C}_{H}$ im β-Methylhydroxylamin, welcher Körper wie die Oxime ein mit einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom enthält, woraus sich als Differenz in der dritten Zeile die optischen Äquivalente der Carbimbindung in den Oximen ergeben. Die entsprechenden Äquivalente für die Carbimbindungen der Furazane (Mittelwerte aus den in Tabelle 6 enthaltenen Einzelbestimmungen) enthält die vierte Zeile. Wie in den Oximen, so ist auch in den Furazanen der Stickstoff einerseits carbimisch mit Kohlenstoff, anderseits mit Sauerstoff verkettet. — Wir finden nun wieder, dass die spektrochemischen Äqui-

valente der Carbimbindung $\frac{C}{N}$ in den offenen kettenförmigen Körpern, den Oximen, bedeutend grösser ist als in den zyklischen, den Furazanen, sowohl hinsichtlich der Refraktions- als auch der Dispersionskonstanten.

Die dritte Serie enthält zunächst die Mittelwerte für die Atomfunktionen des Stickstoffs $^{C}-N=^{C}$ in den Alkylalkylidenaminen und den entsprechenden Wert für das Dipropylcarbimid (vgl. Tabelle 3), woraus das Hauptmittel für das carbimische, mit zwei Kohlenstoffatomen verkettete Stickstoffatom $^{C}-N=^{C}$ gezogen ist. Durch Subtraktion der für den Stickstoff $^{C}-N<^{C}_{H}$ in aliphatischen Sekundäraminen bestimmten Mittelwerte von den obigen Mittelwerten für $^{C}-N=^{C}$ ergibt sich das optische Äquivalent der Carbimbindung $\frac{C}{N}$ in denjenigen offen kettenförmigen Körpern (Alkylalkylidenaminen, Dialkylcarbimiden), in welchen die dritte Valenz des Carbimstickstoffs mit Kohlenstoff abgesättigt ist. In den zyklischen Amidinen ist die dritte Valenz des carbimischen Stickstoffatoms in derselben Weise durch Kohlenstoff abgesättigt. Und es zeigt sich auch hier wieder, dass die Refraktionsäquivalente r_α und r_D der Carbimbindung $\frac{C}{N}$ in den offenen kettenförmigen Gebilden weit grösser ist als in den zyklischen. — Abweichend verhält sich dagegen in diesem Falle die Dispersion $r_\gamma - r_\alpha$, welche sich für beide Arten von Carbimgebilden, offenen und ringförmigen, als annähernd gleich ergibt. Es ist nicht sicher festzustellen, worauf diese Verschiedenheit hinsichtlich der Refraktion und Dispersion beruht; möglicherweise rührt sie her von der ja (wie oben erörtert) nur Annäherungsweisen Gültigkeit der zu diesen Ableitungen herangezogenen Annahmen und zahlenmässig ausgedrückten optischen Atomfunktionen. Jede Unvollkommenheit und Abweichung der angenommenen numerischen Atomfunktionen von den für den gegebenen konstitutiven Fall streng zutreffenden muss sich in bezug auf die sehr kleinen Differenzwerte, welche die Dispersionsäquivalente darstellen, relativ sehr viel empfindlicher geltend machen als hinsichtlich der weit grössern Zahlenwerte der Refraktionsäquivalente.

Das Gesamtresultat der in Tabelle 3 enthaltenen Vergleichungen ist also dahin zusammenzufassen, dass die spektrochemischen und insbesondere die refraktometrischen Äquivalente der Carbimbindung $\frac{C}{N}$ in offenen, kettenförmigen Gebilden grösser sind als in heterozyklenen Systemen. Dieser deprimierende Einfluss der heterozyklenen Ringschliessung ist augenscheinlich auch viel stärker als derjenige etwaiger

in dem Heterozyklen vorkommender Konjugationen mehrfacher Bindungen. Denn im Osotriazol, $\begin{matrix} CH=N \\ | \quad\quad > NH \\ CH=N \end{matrix}$, und in den Furazanen, $\begin{matrix} CR=N \\ | \quad\quad > O \\ CR=N \end{matrix}$, sind allemal zwei Carbimbindungen konjugiert, und dennoch sind ihre optischen Äquivalente kleiner als in den Oximen, $R_2C=N-OH$, oder in den Alkylalkylidenaminen, $R_3C-N=CHR$, in welchen keine Konjugation vorkommt.

Alle bei den Carbimbindungen gemachten Erfahrungen stehen somit bis ins einzelne in vollkommener Übereinstimmung mit dem vorher nachgewiesenen Verhalten der Äthylenbindungen. Auch für diese ist das spektrochemische Äquivalent in offenen Ketten viel grösser als in heterozyklenen Gebilden, und ferner haben das Pyrrol, $\begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad N \\ \quad H \end{matrix}$, und das Thiophen, $\begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad S \end{matrix}$, gezeigt, dass auch die Konjugation der Äthylenbindungen dem deprimierenden Einfluss des heterozyklenen Ringschlusses nicht das Gleichgewicht zu halten vermag.

Es ist zum Schluss nicht ohne Interesse, daran zu erinnern, wie auch in bezug auf den spektrochemischen Effekt der Ringschliessung — wie übrigens bei jeder Art von Naturphänomen — um so mannigfaltigere und verwickeltere Erscheinungen zutage treten, je eingehender der Gegenstand untersucht wird. Zuerst schien es, als ob die Ringschliessung überhaupt und ganz allgemein optisch inert sei, ob sie nun eine homalzyklische (Hexamethylene), eine heteralzyklische (Paraldehyd) oder eine homenzyklische (Benzol) sei; über heterenzyklische Systeme lagen damals noch keine optischen Erfahrungen vor. Heute wissen wir, dass die Verhältnisse nicht so einfach sind, als es nach den ersten Beobachtungen schien. Selbst für die homalzyklischen Systeme trifft jene erste Annahme nicht mehr zu; denn Ringe mit semizyklischer Bindung, Dreiringe und untergeordnet auch Vierringe verhalten sich optisch anomal. So ist es nicht gerade überraschend, wenn uns auch in den heterozyklenen Systemen Gebilde gegenübertreten, die sich nicht ohne weiteres den allgemeinen Regeln einordnen, vielmehr ein ausgedehntes Studium für sich beanspruchen.

Über den Einfluss der Elektrolyte auf die Dissociationskonstante des Wassers.

Von

G. Poma und B. Tanzi[1]).

(Eingegangen am 15. 12. 11.)

In einem 1891 erschienenen Aufsatz. „Über die elektromotorischen Kräfte der Polarisation", hatte M. Le Blanc[2]) auf Grund von Kohlrauschs Arbeiten[3]): „Über das elektrolytische Leitvermögen des Wassers", behauptet, dass das Vorhandensein von Elektrolyten in der Lösung eine Erhöhung des Dissociationsgrades des Wassers bedinge. Ein Jahr später schloss sich Noyes[4]) dieser Anschauung an, ja er verlieh derselben eine noch grössere Tragweite, indem er sogar annahm, es sei das elektrolytische Leitvermögen einer Normallösung von Kaliumnitrat zur Hälfte auf die Dissociation des Wassers zurückzuführen.

Sv. Arrhenius[5]) bekämpfte diese Ansichten und zeigte unter Hinweis auf die von Shields durchgeführten Bestimmungen des Grades der Hydrolyse des Natriumacetats, dass das dem Wasser zukommende elektrolytische Leitvermögen, an und für sich betrachtet, durch Zusatz von Elektrolyten abnehmen müsse.

Dessenungeachtet fand Le Blancs Anschauung eine weitgehende Verbreitung: ja, es wurde sogar die Behauptung aufgestellt, dass die Gegenwart der Ionen auf die Moleküle der in Lösung befindlichen Elektrolyte dissociierend einwirke. Sv. Arrhenius[6]) wies nun experimentell nach, dass die Kraft der Ameisen-, Essig- und Phosphorsäure durch Zusätze von Neutralsalzen erhöht wird; das Gleiche tat Bohdan von Szyszkowsky[7]) für die Kohlensäure. Eine festere Stütze hatten

[1]) Die Arbeit wurde im Chemischen Institut der K. Universität zu Parma ausgeführt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 314 (1891).

[3]) Wied. Ann. **24**, 208 (1885).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 614 (1892).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 822 (1893).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 420 (1907); **73**, 269 (1910).

diese Anschauungen durch die Untersuchungen von Cohn[1]) und Smale[2]) erlangt, indem dieselben den Nachweis erbracht hatten, dass den Lösungen der Elektrolyte höhere dielektrische Konstanten zukamen, als den reinen Lösungsmitteln. Auf Grund dieser, sowie eigener Untersuchungen trieb H. Euler[3]) diese Ansichten bis zu ihren letzten Konsequenzen, indem er behauptete, es steige das Dissociationsvermögen der Lösungsmittel mit der Konzentration der in denselben vorhandenen Ionen, wobei er annahm, dass die verschiedenen von den Elektrolyten bezüglich des Ostwaldschen Gesetzes dargebotenen Anomalien eine Folge dieser Erscheinung wären.

Allerdings dürften Drudes[4]) und A. de Forest Palmers[5]) Untersuchungen die Annahme rechtfertigen, dass geringe Mengen aufgelöster Elektrolyte keine nachweisbare Änderung der dielektrischen Konstante der Lösungsmittel bedinge; überdies hat M. T. Godlewski[6]) gefunden, dass die dielektrische Konstante des Amylalkohols bei Vorhandensein von wachsenden Essigsäuremengen keine Steigerung, sondern vielmehr eine Herabsetzung erfährt.

Im Hinblick auf das abweichende elektrolytische Verhalten der Kaliumjodidlösungen in geschmolzenem Jod haben G. N. Lewis und Plumer Wheeler[7]) eine Theorie aufgestellt, die wir später kurz erwähnen wollen.

Man wird durch diese Theorie zur Annahme geführt, dass die Gegenwart von Elektrolyten in den Lösungsmitteln bedeutende Steigerungen des Dissociationsvermögens dieser letztern bedingt. Bezüglich des Wassers sprechen sich die genannten Autoren folgendermassen aus: „Es ist ebenfalls wahrscheinlich, dass die Dissociation von Wasser selbst in starken Salzlösungen bedeutend vermehrt wird. Ein experimenteller Beweis hierfür würde interessant und von Wichtigkeit sein."

Bei der Wichtigkeit der Frage und mit Rücksicht auf den Umstand, dass einer von uns schon früher die Gelegenheit gehabt hat, sich mit einem dem vorliegenden nahe verwandten Thema zu befassen[8]), haben wir es für angezeigt gehalten, die Dissociationskonstante des Wassers bei Vorhandensein von Neutralsalzen zu bestimmen, und wo-

[1]) Wied. Ann. **45**, 375 (1892).
[2]) Wied. Ann. **60**, 625 (1897).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 628 (1899).
[4]) Wied. Ann. **60**, 600 (1897).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 501 R. (1902).
[6]) Journ. Chim. Phys. **3**, 432 (1905).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 190 (1906).
[8]) Poma, Gazz. Chim. Ital. **41**, 353 (1911).

möglich experimentell zu ermitteln, inwieweit die über den Einfluss der Ionen auf das Dissociationsvermögen und daher auch auf den Dissociationsgrad des Wassers aufgestellten Hypothesen als zutreffend anzusehen wären.

Zahlreiche Forscher haben bei verschiedenen Temperaturen die Bestimmung der Dissociationskonstante des Wassers durchgeführt, wobei sie oft wesentlich voneinander abweichende Methoden anwandten.

So hat Nernst[1]) auf Grund der von Ostwald ausgeführten Bestimmungen der elektromotorischen Kraft einer Wasserstoffkette mit Normallösungen von Säure und Base als elektrodische Flüssigkeiten bei 18° eine Konstante $K = 0{\cdot}64 \cdot 10^{-14}$, Sv. Arrhenius[2]) aus dem Grad der Hydrolyse einer Zehntelnormallösung von Natriumacetat bei 25° $K = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$ und bei 18° $K = 0{\cdot}73 \cdot 10^{-14}$ berechnet. Aus der Geschwindigkeit der Hydrolyse des Methylacetats in reinem Wasser fand I. I. A. Wijs[3]) bei 25° $K = 1{\cdot}44 \cdot 10^{-14}$ und bei 18° $K = 0{\cdot}83 \cdot 10^{-14}$.

Von F. Kohlrausch und Heydweiller[4]) wurde durch direkte Messung des elektrolytischen Leitvermögens des reinen Wassers bei 18° $K = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-14}$ gefunden.

Schliesslich kam in den letzten Jahren W. Kanolt[5]) auf Grund des Grades der Hydrolyse des Ammoniumsalzes des Diketotetrahydrothiazols zu folgenden Zahlenwerten: bei 25° $K = 0{\cdot}82 \cdot 10^{-14}$, bei 18° $K = 0{\cdot}46 \cdot 10^{-14}$. Lundén[6]) berechnete aus der Hydrolyse des *p*-Nitrophenolats des Trimethylpyridins bei 25° $K = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-14}$, bei 18° $K = 0{\cdot}61 \cdot 10^{-14}$.

In Anbetracht der durchzuführenden Bestimmung der Dissociationskonstante des Wassers bei Gegenwart starker Mengen von Neutralsalzen haben wir es für zweckmässig gehalten, das elektrometrische Verfahren anzuwenden. Es wurde nämlich die elektromotorische Kraft der Wasserstoffkette gemessen, in denen die beiden elektrodischen Lösungen nicht nur die gleiche Konzentration in bezug auf ein und dasselbe praktisch als nicht hydrolysiert anzusehendes Neutralsalz, sondern auch die gleichen Normalitäten von Säure und Alkalihydrat besassen. Da nun das hierzu verwendete Salz mit der Säure das Anion und mit der Base das Kation stets gemeinschaftlich hatte, so haben wir die unter Berück-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 155 (1894).
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 492 (1893) und **12**, 514 (1893).
[4]) Wied. Ann. **53**, 209 (1894).
[5]) Journ. Amer. Soc. **29**, 1402 (1907).
[6]) Meddelanden Vetenskapsakademiens Nobelinstitut **1**, Nr. 8 (1907).

sichtigung des durch den Zusatz von Neutralsalz hervorgerufenen Rückgangs der Dissociation und bei Anwendung des bekannten Kayschen Verfahrens[1]) die Normalitäten der Wasserstoff- und Hydroxylionen berechnet. Zur Ermittlung der Dissociationsgrade der hierbei verwendeten Elektrolyte haben wir deren äquivalente Leitvermögen, wie dieselben in den Tabellen für das „Leitvermögen der Elektrolyte 1898" von Kohlrausch und Holborn angegeben sind, benutzt und sie hierbei auf 25° reduziert, falls sie für andere Temperaturen gegeben waren.

Um aber den beim Zusammentreffen der beiden verschiedenartigen elektrodischen Flüssigkeiten notwendigerweise entstehenden Potentialunterschied zu beseitigen, haben wir die von Bjerrum[2]) benutzte und von S. P. L. Sörensen[3]) warm empfohlene Methode befolgt, die darin besteht, dass man zwischen die beiden Elektroden zuerst eine 3·5 Normallösung von Kaliumchlorid und hierauf eine solche 1·75-norm. des nämlichen Salzes einschaltet. Aus den auf diese Weise gemessenen elektromotorischen Kräften lässt sich nun also durch Extrapolation der Wert der die elektromotorische Diffusionskraft betreffenden Korrektur bestimmen.

Übrigens enthielten die elektrodischen Flüssigkeiten in den meisten Fällen stärkere und einander gleiche Mengen von Neutralsalzen, durch deren Einwirkung die elektromotorische Diffusionskraft ausgeschaltet wurde. Darauf beruht auch in der Tat die zur Erzielung dieses Resultats von S. Bugarsky[4]) und O. Sackur[5]) empfohlene Methode.

Der von uns für die Wasserstoffkette benutzte Apparat wurde uns von der Firma F. Köhler in Leipzig geliefert und war dem von Luther beschriebenen ähnlich: die Elektroden waren aus Jenaer Glas, und nach Luther-Brislee[6]) mit einer äusserst dünnen Platinschicht bekleidet; auch wurden dieselben zweckmässig mit Platinmohr überzogen.

Der zur Ausführung unserer Untersuchung erforderliche Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat erzeugt und gelangte zur Kette, nachdem er durch eine Reihe von Waschflaschen hindurchgegangen; das hierzu verwendete Zinkmetall war von derselben Qualität, wie das zu gerichtlichen Analysen benutzte.

[1]) Proceedings Royal Soc. Edinburg **22**, 484 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 428 (1905).

[3]) Comp. rend. des travaux du Labor. de Carlsberg. VIIIme Vol. Ire livraison. Copenhague (1909).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 145 (1897).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 129 (1901); **39**, 364 (1902).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 222 (1903).

Sämtliche verwendete Salze wurden uns von der Firma Kahlbaum in Berlin geliefert; dieselben waren vollkommen neutral und von der reinsten im Handel vorkommenden Sorte. Die Alkalien bezogen wir von der Firma Merck. Das Wasser wurde mittels eines aus reinstem Zinn gefertigten Kühlapparats wiederholt destilliert und in grossen vorher in strömendem Wasser, bzw. Dampf reingewaschenen Flaschen aus Kaliglas aufbewahrt.

Die Lösungen der Alkalien *NaOH* und *KOH* wurden mit $Ba(OH)_2$ in geringem Überschuss versetzt, um die darin enthaltenen kohlensauren Salze zu fällen; die Gefässe aus Jenaer Glas standen mittels Glasröhren mit den betreffenden Büretten in Verbindung. Durch mit Kalknatron gefüllte Röhren wurden die Lösungen vor dem Kohlensäureanhydrid der Luft geschützt.

Die Messungen der elektromotorischen Kraft haben wir nach dem bekannten Poggendorffschen Kompensationsverfahren ausgeführt und hierbei ein Lippmann-Ostwaldsches Elektrometer, sowie ein von der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu Berlin bescheinigtes Westonstandard-Element benutzt.

Die unsern Berechnungen zugrunde liegende Formel war die bereits bekannte:

$$E = 0{\cdot}059 \log \frac{P_1}{P_2} \text{ für } t^0 = 25^0,$$

wo E die elektromotorische Kraft einer Kette von der Form

$$+ H_2 \left| \begin{matrix} HX \\ MeX \end{matrix} \right| KCl \left| \begin{matrix} MeOH \\ MeX \end{matrix} \right| H_2 -,$$

bezeichnet, P_1 und P_2 sind die Normalitäten des in der elektrodischen sauren, resp. alkalischen Flüssigkeit enthaltenen Wasserstoffions.

Der Messung zugänglich sind in dieser Formel E und P_1; daher kann man durch eine einfache Rechnung den Wert P_2 herausbekommen.

Da nun die Dissociationskonstante des Wassers gleich

$$[H'] \, [OH'] = K$$

ist, und die beiden Faktoren des Produkts bekannt sind, so ist der Wert von K leicht bestimmbar.

Die Neutralsalze, deren Einfluss auf die Konstante K wir bestimmt haben, waren das Kalium-Natriumchlorid und das Kaliumbromid; die hierbei benutzten Konzentrationen waren zwei; 2·55 normale und 1·71 normale; die Normalität der Säure und der Base war in dieser ersten Versuchsreihe stets gleich 0·05.

Für jedes Paar Säure-Base haben wir selbstverständlich damit an-

gefangen, die Dissociationskonstante des Wassers bei Nichtvorhandensein eines Neutralsalzes zu bestimmen.

Nachstehend sind die hierbei erzielten Resultate angegeben:

$HX = 0{\cdot}05$-n. $MeOH = 0{\cdot}05$

$t = 25°$

Verwendete Säure, bzw. Base	Normalität des Neutralsalzes		E_1 $KCl = 3{\cdot}50$-n.	E_2 $KCl = 1{\cdot}75$-n.	E_3 extrapolierter Wert	$10^{13}[H']$	$10^{14}K$
HCl, KOH		—	0·6601	0·6563	0·6639	2·670	1·247
„ „	*KCl*	2·55	0·6787	0·6780	0·6794	0·836	0·255
„ „		1·71	0·6674	0·6667	0·6681	1·642	0·580
HCl, NaOH		—	0·6608	0·6568	0·6648	2·576	1·200
„ „	*NaCl*	2·55	0·6730	0·6725	0·6735	1·285	0·397
„ „		1·71	0·6658	0·6646	0·6670	1·822	0·638
HBr, KBr		—	0·6616	0·6576	0·6656	2·505	1·170
„ „	*KBr*	2·55	0 6822	0·6816	0·6828	0·865	0·203

E_1 bezeichnet die E. K. einer Kette mit eingeschalteter 3·50 Normallösung *KCl*,

E_2 bezeichnet die E. K. einer Kette mit eingeschalteter 1·75 Normallösung *KCl*,

E_3 bezeichnet die E. K. durch Extrapolation berechnet,

K bezeichnet die Dissociationskonstante des Wassers,

$[H']$ bezeichnet die Normalität des Wasserstoffions in der alkalischen Lösung.

Wie ersichtlich, haben unsere Messungen bei Abwesenheit von Neutralsalzen für die Dissociationskonstante des Wassers Zahlenwerte geliefert, die mit den unter ähnlichen Umständen von andern Autoren erhaltenen übereinstimmen. Nicht nur übt die Gegenwart eines Neutralsalzes keinen dissociierenden Einfluss auf die Wassermoleküle aus, sondern sie setzt die Dissociationskonstante in ganz bedeutendem Masse herab.

Nachdem dies festgestellt worden, haben wir es für zweckmässig gehalten, mit stärker konzentrierten sauren und alkalischen Lösungen zu experimentieren, um dadurch die bei den frühern Versuchen etwa eingeschlichenen experimentellen Fehler zu völlig belanglosen zu machen.

Als Neutralsalz haben wir wegen seiner bedeutenden Löslichkeit das Chlornatrium gewählt, da es unser Wunsch war, innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen zu operieren.

Die saure, bzw. alkalische Lösung war bei nachstehenden Messungen 0·1 normal.

$t = 25°$.

Normalität des $NaCl$	Normalität des H' in der sauren Flüssigkeit	Normalität des OH' in der alkalischen Flüssigkeit	E_1 $KCl = 3{\cdot}50$-n.	E_2 $KCl = 1{\cdot}75$-n.	E_3 Extrapolierter Wert	$10^{13}\,[H']$	$10^{14}\,K$
0	0·0927	0·0850	0·6894	0·6846	0·6942	1·589	1·350
1	0·0810	0·0772	0·6937	0·6908	0·6966	1·263	0·975
2	0·0700	0·0662	0·7035	0·7005	0·7065	0·759	0·504
3	0·0608	0·0584	0·7133	0·7137	0·7141	0·479	0·280
4	0·0563	0·0550	0·7258	0·7258	0·7258	0·295	0·162

Daraus geht nun deutlich hervor, dass die Abnahme der Dissociationskonstante des Wassers mit dem Zunehmen der Normalität des Neutralsalzes grösser wird. Der Mangel eines sichern Verfahrens aber zur Bestimmung der Grösse des infolge Zusatzes eines sowohl mit der Säure als auch mit der Base ein Ion gemeinschaftlich habenden Neutralsalzes eingetretenen Rückgangs gestattet uns nicht, zu untersuchen, von welcher Art die Funktion sein mag, durch welche die Änderungen der Konstante an die Normalität des Neutralsalzes gebunden sind. Wahrscheinlich ist jedoch, dass die erstern proportional den letztern sind. Immerhin können wir aber ohne weiteres sagen, dass kein einziger Bewertungsfehler dieser Art auch nur entfernt imstande wäre, an dem Gange der von uns beobachteten Erscheinungen etwas zu ändern.

Um aber für den von den Elektrolyten auf die Dissociationskonstante des Wassers ausgeübten Einfluss einen weitern Beweis zu erbringen, haben wir die E. K. einer Wasserstoffkette bestimmt, wobei als elektrodische Flüssigkeiten eine normale Salzsäurelösung und eine — gleichfalls normale — Natriumhydratlösung benutzt wurden. Infolge der bedeutenden Konzentration der Säure und der Base musste man auf Grund der bei frühern Versuchen gemachten Erfahrungen zu Werten von K gelangen, die kleiner waren als die sonst ermittelten. Und in der Tat wurden nach der üblichen Einschaltung einer 3·5-normalen Lösung und hierauf einer halb so starken von KCl nachstehende elektromotorische Kräfte erhalten:

$$E_1 = 0{\cdot}8012; \quad E_2 = 0{\cdot}7843,$$

somit durch Extrapolation:

$$E_3 = 0{\cdot}8181,$$

woraus für die Dissociationskonstante des Wassers:

$$10^{14}\,K = 0{\cdot}815$$

erhalten wird.

Es muss jedoch an dieser Stelle in Erinnerung gebracht werden, dass das N. Bjerrumsche Verfahren zur Befreiung der E. K. einer Wasserstoffkette von dem beim Zusammentreffen der beiden elektrodischen

Flüssigkeiten sich einstellenden Diffusions-Potentialunterschied sich als minder zuverlässig erweist, sobald die Differenz zwischen E_1 und E_2 eine grössere wird.

Schluss.

Wir haben bereits Gelegenheit gehabt, auf die von G. N. Lewis und Plumer Wheeler vertretene Theorie hinzuweisen; auf Grund dieser letztern liessen sich nun die Stoffe je nach der Stärke ihrer Elektrophilie einteilen.

Unter diesem Worte verstehen die Autoren die einer flüssigen Substanz zukommende Fähigkeit, den elektrischen Strom im Reinzustand zu leiten, ein dissociierendes Mittel zu sein, und sich elektrolytisch dissociieren zu können, wenn sie in passenden Lösungsmitteln aufgelöst werden. Nach Abeggs und Bodländers Theorie[1]) sollen die besten elektrophilen Substanzen diejenigen sein, die aus zwei Teilen von entgegengesetzter Polarität, aber von starker Elektroaffinität bestehen. Zu dieser Kategorie gehören daher offenbar alle starken Elektrolyte. Das Wasser wäre dagegen ein nur mittelmässiges Elektrophil.

Durch Vermischung zweier eine sehr verschiedene Elektrophilie besitzenden Substanzen liessen sich Mischungen von mittlerer Elektrophilie erzeugen. Daher käme den wässerigen Lösungen der Neutralsalze ein weit stärkeres dissociierendes Vermögen zu als dem Wasser. Dies dürfte ihr abnormes Verhalten dem Ostwaldschen Gesetze gegenüber erklären und zur Annahme berechtigen, dass bei Vorhandensein von Salzen die Dissociationskonstante des Wassers eine Zunahme erfahren müsse.

Wir haben gesehen, dass wenigstens letzteres nicht eintritt, und dass im Gegenteil die Konstante bei Gegenwart von starken Elektrolyten sehr bedeutende Verminderungen erfährt.

Bei Anwendung eines dem unserigen ganz ähnlichen Verfahrens hat R. Löwenherz[2]) gezeigt, dass durch Zusatz von Äthylalkohol die Dissociationskonstante erheblich vermindert wird, woraus er folgerte: „Das Wasser wirkt auf seine eigenen Moleküle stärker dissociierend als der zugesetzte Fremdkörper Äthylalkohol.“ Aus dem gleichen Grunde ist dieser Satz auch dann allgemein gültig, wenn der Fremdstoff aus starken Elektrolyten besteht. Wir sehen uns daher veranlasst, die von G. N. Lewis aufgestellte Hypothese anzuzweifeln, weil dieselbe der Erfahrung widerspricht.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 283 (1896).

November 1911.

Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. V.

Bemerkungen über die Dissociation der geschmolzenen Salze.

Von

Richard Lorenz.

(Eingegangen am 14. 9. 11.)

In der dritten Mitteilung der Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen[1]) habe ich: „Über die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Ionen auf die geschmolzenen Salze," berichtet und das Material zusammengestellt, aus welchem hervorgeht, dass im Schmelzflusse elektrolytische Dissociation angenommen werden muss. Eine Bestimmung des Dissociationsgrads nach der Methode Arrhenius-Ostwald durch Verdünnung der Elektrolyte ist bei den geschmolzenen Salzen meist ausgeschlossen. Es fehlt der chemisch-indifferente, nichtdissociierte Elektrolyt, um den Konzentrationsparameter zu realisieren. Allerdings ist es möglich, Mischungen von geschmolzenen Salzen zu untersuchen, allein ein eindeutiger Rückschluss auf den Dissociationsgrad der reinen Komponenten ist ohne Einführung einer weitern Grundlage nicht möglich. Es steht uns für die reine Substanz noch der Temperaturparameter zur Verfügung, aber da sich mit ihm alle andern Eigenschaften ebenfalls ändern, so ist es auch hieraus nicht ohne weiteres möglich, das gewünschte Resultat ohne Einführung einer neuen Grundlage zu erhalten. Ich habe in meinem Werke: „Elektrolyse geschmolzener Salze" (Halle a. S. 1906, Bd. III, S. 297), eine Hypothese ausgesprochen, die eine derartige Grundlage abgeben kann. Es ist der Satz, dass der Dissociationsgrad aller Elektrolyte so weitgehend von der Temperatur unabhängig ist, dass er in erster Annäherung konstant gesetzt werden kann. Dieser Weg zur Bestimmung des Dissociationsgrads der geschmolzenen Salze ist jedoch ein rein hypothetischer. Man steht also vor dem Problem, aus einer einzigen Leitfähigkeitsmessung den Dissociationsgrad bestimmen zu sollen. Das ist eine lösbare Aufgabe unter der Voraussetzung, dass der (ideelle) Grenzwert der Molekularleitfähigkeit für die vollständige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 230 (1909), Arrheniusjubelband II.

Dissociation theoretisch berechnet wird. Bevor auf diese Verhältnisse eingegangen wird, soll die obere Grenze der elektrolytischen Dissociation der geschmolzenen Salze besprochen werden.

Die Bestimmung der obern Grenze der elektrolytischen Dissociation geschmolzener Salze.

Wenn sich die Koinzidenz der Durchmesser der Atome mit derjenigen der Ionen auch auf solche, welche dem Lösungsmittel „nicht fremd" sind[1]), bezöge, so würde sich die Berechnung folgendermassen gestalten. Unter der Voraussetzung, dass die Ionen im geschmolzenen Salze den gleichen Durchmesser besitzen wie in wässeriger Lösung, führt die Formel von Einstein zu folgendem Ausdruck für das Beweglichkeitsverhältnis derselben in den beiden Medien, Wasser und geschmolzenes Salz:

$$\frac{u_w}{u_s} = \frac{\eta_s \varrho_s}{\eta_w \varrho_w} . \tag{1}$$

Die Indices w und s bezeichnen „wässerige Lösung" und „geschmolzenes Salz", u bezeichnet die gewöhnliche Ionenbeweglichkeit nach Kohlrausch und Arrhenius, η die Reibungskoeffizienten und ϱ die Radien. Die Reibungskoeffizienten dürfen, wenn die Dissociation nicht zu gross ist, in erster Annäherung den Koeffizienten der innern Reibung proportional gesetzt werden. Bezeichnet λ_0 das Molekularleitvermögen bei vollständiger Dissociation, so nimmt die Gleichung von Arrhenius unter dem Einfluss der Gleichung von Einstein für die geschmolzenen Elektrolyte die Form an:

$$\lambda_0 = (u_w + v_w)\frac{\eta_w}{\eta_s} . \tag{2}$$

Ferner ist das molekulare Leitvermögen λ_c gegeben durch:

$$\lambda_c = \frac{\varkappa}{C.10^{-3}} , \tag{3}$$

wo C die Konzentration des geschmolzenen Salzes in g-Molen pro Liter (Normalitäten) bedeutet.

In den folgenden Tabellen befinden sich λ_c und λ_0 nach den eben angeführten Formeln berechnet. Es ist hierzu das bisher bekannte und verwertbare Beobachtungsmaterial von R. Lorenz und seinen Schülern, von Goodwin, K. Arndt, Tammann und andern, soweit es sich auf einwertige binäre Salze bezieht, verwendet.

[1]) Vgl. „Über die Koinzidenz der Durchmesser der Atome von Ionen, welche dem Lösungsmittel ‚fremd' sind" [Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 252 (1910)].

Kaliumnitrat.

t	$\varkappa$	C	λ_c	η_s	η_w / η_s	λ_0
333	0·6060	18·27	33·16	0·02970	0·355	44·90
343	0·6454	18·18	35·50	0·02830	0·372	47·06
353	0·6759	18·12	37·30	0·02693	0·391	49·46
363	0·7040	18·06	38·98	0·02563	0·411	51·99
373	0·7320	18·00	40·66	0·02442	0·432	54·65
383	0·7600	17·94	42·36	0·02327	0·453	57·30
393	0·7880	17·88	44·07	0·02216	0·476	60·21
403	0·8200	17·82	46·01	0·02109	0·500	63·25
418	0·8440	17·72	47·62	0·02007	0·526	66·53

Mol.-Gew. 101·11; $u_{18^0} = 64·7$; $v_{18^0} = 61·8$; $\lambda_{0\,w} = 126·5$; $\eta_{w\,.\,18^0} = 0·01055$.

Natriumnitrat.

t	$\varkappa$	C	λ_c	η_s	η_w / η_s	λ_0
308	0·965	24·68	39·10	0·02919	0·361	38·04
318	1·022	24·67	41·42	0·02787	0·378	39·84
328	1·065	24·66	43·18	0·02661	0·396	41·73
338	1·108	24·65	44·94	0·02542	0·415	43·74
348	1·151	24·64	46·71	0·02439	0·432	45·53
358	1·195	24·64	48·49	0·02334	0·452	47·64
368	1·239	24·63	50·30	0·02237	0·471	49·64
378	1·283	24·62	52·11	0·02142	0·492	51·85
388	1·327	24·61	53·92	0·02057	0·512	53·93
398	1·371	24·60	55·73	0·01977	0·533	56·17
408	1·416	24·59	57·58	0·01900	0·555	58·49
418	1·461	24·58	59·43	0·01828	0·577	60·81

Mol.-Gew. 85·01; $u_{18^0} = 43·6$; $v_{18^0} = 61·8$; $\lambda_{0\,w} = 105·4$; $\eta_{w\,.\,18^0} = 0·01055$.

Kaliumchlorid.

t	$\varkappa$	C	λ_c	η_s	η_w / η_s	λ_0
790	2·16	20·91	103·29	0·0142	0·742	96·53
835	2·24	20·58	108·84	0·0121	0·871	113·31
920	2·42	19·97	121·18	0·0099	1·065	138·55
1035	2·66	19·14	138·97	0·0071	1·485	193·19

Mol.-Gew. = 74·56; $u_{18^0} = 64·7$; $v_{18^0} = 65·4$; $\lambda_{0\,w} = 130·1$; $\eta_{w\,.\,18^0} = 0·01055$.

Kaliumbromid.

t	$\varkappa$	C	λ_c	η_s	η_w / η_s	λ_0
745	1·38	17·93	76·96	0·0148	0·712	103·69
775	1·60	16·73	95·60	0·0134	0·787	113·56
805	1·87	16·52	113·19	0·0119	0·886	126·59

Mol.-Gew. = 119·02; $u_{18^0} = 64·7$; $v_{18^0} = 67·0$; $\lambda_{0\,w} = 131·6$; $\eta_{w\,.\,18^0} = 0·01055$.

Natriumchlorid.

t	$\varkappa$	C	λ_c	η_s	η_w / η_s	λ_0
841	3·48	32·94	105·64	0·0130	0·811	88·39
850	3·50	32·93	106·28	0·0120	0·879	95·81
896	3·64	32·90	110·63	0·0101	1·044	113·79
924	3·71	32·88	112·83	0·0097	1·087	118·48

Mol.-Gew. = 58·64; $u_{18^0} = 43·5$; $v_{18^0} = 65·5$; $\lambda_{0\,w} = 109·0$; $\eta_{w\,.\,18^0} = 0·01055$.

Natriumbromid.

t	$\varkappa$	C	λ_c	η_s	η_w / η_s	λ_0
762	3·00	22·57	132·91	0·0142	0·742	81·99
766	3·05	22·54	135·31	0·0135	0·781	86·30
780	3·30	22·43	147·12	0·0128	0·824	91·05

Mol.-Gew. = 102·92; $u_{18^0} = 43·5$; $v_{18^0} = 67·0$; $\lambda_{0\,w} = 110·5$; $\eta_{w\,,\,18^0} = 0·01055$.

Wie aus dem vorstehenden Tabellenmaterial ersichtlich ist, ergibt sich das gefundene Leitvermögen der geschmolzenen Salze durchweg als von der gleichen Grössenordnung wie der unter dem Gesichtspunkte, dass die Ionen dem Lösungsmittel fremd sind, berechneten Grenzwerte desselben. Der Schluss, dass die geschmolzenen Salze vollständig dissociiert sind, ist demgemäss nicht zwingend, weil die Ionen in der wässerigen Lösung kleine Hydratationsgrade aufweisen können[1]).

Zwei Arten des elektrolytischen Leitvermögens.

Die bei den geschmolzenen Salzen in Betracht kommenden Verhältnisse finden ihre Aufklärung durch die Annahme, dass es zwei Arten des elektrolytischen Leitvermögens gibt. Einerseits das Leitvermögen von Ionen, welche dem Lösungsmittel fremd sind, und anderseits dasjenige von Ionen, welche dem Lösungsmittel verwandt sind. Die letztern sind die Zertrümmerungsprodukte der Moleküle des Lösungsmittels selbst. Dieser Fall des Leitvermögens findet statt bei reinen Substanzen, wie Wasser, und ist bei den geschmolzenen Salzen in ähnlicher Weise verwirklicht. Der erstere Fall soll als das Hittorfsche Leitvermögen bezeichnet werden. Es vollzieht sich in der Weise, dass die Ionen frei durch das Lösungsmittel hindurch wandern. Auf die zweite Art des Leitvermögens habe ich bereits bei Besprechung der Ionen des Wassers in der vierten Mitteilung aufmerksam gemacht. Das dort gefundene Resultat sei hier in Kürze wiederholt. Bei den Ionen des Wassers, also bei dem H'- und dem OH'-Ion, versagt die Koinzidenz der aus der Gastheorie und der Wärmebewegung berechneten Ionendurchmesser scheinbar vollständig. Die aus der Gastheorie berechneten Beweglichkeiten sind drei- bis viermal so klein als die tatsächlich beobachteten. Man erhielt:

	Beweglichkeit bei 18°	berechnete Beweglichkeit	Quotient
OH'	174	59·5	3
H'	329·8	76·2	4

Es liegt nahe, diesen Unterschied eventuell mit dem chemischen Austausch der Ionen, welche mit dem Lösungsmittel verwandt sind, in

[1]) Siehe hierüber in der S. 64, Anm. 1, zitierten Abhandlung.

Zusammenhang zu bringen. Die Ionen des Wassers befinden sich mit den Molekülen des Wassers in dem Gleichgewichtszustande:

$$HOH \rightleftarrows H' + OH'.$$

Ein Ion, das dem Lösungsmittel fremd ist, wird infolge des Zusammenstosses mit den Molekülen des Lösungsmittels zickzackförmige Bewegungen ausführen. Ein Ion, welches dem Lösungsmittel verwandt ist, wird bei dem Anprall an das neutrale Molekül einen Austausch mit diesem eingehen können, in der Weise, dass es in dem Molekül verbleibt, während an einer andern Stelle des Moleküls ein gleiches Ion abgespalten wird. Hierdurch muss die ganze Molekularbewegung in dem Sinne verändert werden, dass die Beweglichkeit des Ions vergrössert ist.

Das so geschilderte Leitvermögen kann passend als das Grotthussche bezeichnet werden, doch muss ausdrücklich betont werden, dass dies nicht die einzige Vorstellung ist, die man sich von der grössern Geschwindigkeit solcher Ionen bilden kann.

Die Bestimmung des Verhältnisses des Hittorfschen und des Grotthusschen Leitvermögens aus Diffusionsversuchen.

Der Diffusionskoeffizient ist nach der molekularkinetischen Theorie von Einstein gegeben durch:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta\varrho}, \tag{4}$$

die Ionenbeweglichkeit aber durch:

$$U = \frac{K}{N\,6\pi\eta\varrho}. \tag{5}$$

Aus der Kombination dieser beiden Gleichungen ist die Proportionalität zwischen Diffusionskoeffizient und Ionenbeweglichkeit ersichtlich. Es ist:

$$D = \left[\frac{RT}{K}\right] . U. \tag{6}$$

Aus der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten muss sich somit das Verhältnis zwischem dem Hittorfschen und dem Grotthusschen Leitvermögen unabhängig von elektrischen Messungen ermitteln lassen. Da $U = \frac{n}{F}$ ist, so folgt:

$$D = \frac{RT}{K.F} \cdot u. \tag{7}$$

Ich habe zu diesem Zwecke kürzlich für eine Reihe von aus geschmolzenen Salzen aufgebauten Systemen von Herrn Harrison die Diffusionskoeffizienten ermitteln lassen. Herr Harrison wird über diese Versuche in einer besondern Arbeit berichten. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass Salze mit einem gleichnamigen Ion diffundieren gelassen wurden, beispielsweise Silbernitrat in geschmolzener Lösung von Kaliumnitrat gegen reines geschmolzenes Kaliumnitrat. Bei einer solchen Anordnung dürfte das Verhalten des diffundierenden Silberions ungefähr analog dem oben bezeichneten Grotthusschen Leitvermögen sein, denn es ist anzunehmen, dass dieser Diffusionsprozess von einem fortwährenden Austausch der Kaliumionen und Silberionen gegen das Nitration begleitet sein dürfte.

Setzen wir beispielsweise in Formel (4) für $R = 8{\cdot}31 \cdot 10^7$; $N = 6{\cdot}2 \cdot 10^{23}$, $T = 273 + 380 = 653^0$ abs., für den Radius des Silberatoms $= 0{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}91 \cdot 10^{-8}$ und für die Reibung in Kaliumnitrat bei 380° nach Lorenz und Kalmus[1]) den Wert $= 0{\cdot}0233$ abs. Einheiten, so wird:

$$D = \frac{8{\cdot}31 \cdot 10^7 \cdot 653}{6{\cdot}2 \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot 3{\cdot}14 \cdot 0{\cdot}0233 \cdot 0{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}91 \cdot 10^{-8}} = 0{\cdot}21 \cdot 10^{-4}.$$

In der folgenden Tabelle sind auf diese Weise für eine Reihe von Ionen die berechneten Diffusionskoeffizienten mit den von Herrn Harrison experimentell gefundenen zusammengestellt.

Tabelle.

380°	gefunden	berechnet	$= \xi$ gef./ber.
$Ag \,.\, KNO_3$	$0{\cdot}42 \cdot 10^{-4}$	0·2087	2·01
„ $NaNO_3$	0·49	0·2272	2·15
$Tl \,.\, KNO_3$	0·34	0·1748	1·94
„ $NaNO_3$	0·40	0·1903	2·10
$Na \,.\, KNO_3$	0·50	0·1576	3·17

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist die tatsächlich gefundene Diffusionsgeschwindigkeit rund zwei- bis dreimal so gross als die aus den Atomradien berechnete. Das ist aber dem bei Wasser gefundenen Resultat analog.

Berechnung des Dissociationsgrads geschmolzener Salze.

Auf Grund der vorstehenden Auseinandersetzungen lässt sich eine schätzungsweise Berechnung des elektrolytischen Dissociationsgrads geschmolzener Salze durchführen. Die geschmolzenen Salze gehören zu

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 244 (1907).

der Gruppe der Elektrolyte mit dem Grotthusschen Leitvermögen; das experimentell gefundene Leitvermögen ist also gegenüber dem Hittorfschen, das der Berechnung des Dissociationsgrads zugrunde gelegt werden muss, rund zwei- bis dreimal zu gross. Es muss durch Division mit dieser Zahl auf das Hittorfsche Leitvermögen (reine Ionenwanderung) reduziert werden. Der Grenzwert des molekularen Leitvermögens, der ebenfalls zur Berechnung des Dissociationsgrads erforderlich ist, ergibt sich direkt in Hittorfschem Masse durch Übertragung aus den wässerigen Ionenbeweglichkeiten auf den feuerflüssigen Zustand nach den oben entwickelten Umrechnungsformeln gemäss der molekularkinetischen Theorie von Einstein. Leider ist bisher lediglich ein einziger Fall bekannt, für welchen sich diese Rechnung durchführen lässt; trotz des bereits vielfach vorhandenen experimentellen Materials, welches über Leitvermögen, Molekularvolumen, innere Reibung und Diffusionsvermögen und deren Temperaturkoeffizienten von geschmolzenen Salzen zurzeit schon vorliegt, treffen diese Bestimmungen doch leider nicht so zusammen, dass sie für andere Fälle lückenlos das vollständige Berechnungsmaterial ergeben. Dieser eine Fall sei hier angeführt:

	$t°$	λc	ξ	λ'	λ_0	α
Natriumnitrat	388	53·92	3·17	17	53·93	31·5 %

Wie hieraus ersichtlich, ist also geschmolzenes Natriumnitrat bei ca. 388° zu ca. 31·5 % dissociiert. Trotz ihrer Eigenschaft als vorzügliche Leiter der Elektrizität sind die geschmolzenen Salze zu den mässig starken Elektrolyten zu zählen.

Um die hier dargelegte Methode zur Bestimmung des Dissociationsgrads von Salzen in glühend flüssigem Zustande nebst den ihr zugrunde liegenden Anschauungen zu prüfen, wird es noch der Ausführung einer Reihe von experimentellen Untersuchungen bedürfen, zu denen ja allerdings nach jahrelanger Bemühung die exakten Methoden nunmehr vorliegen.

Nachschrift.

Im Augenblick des Abschlusses dieser Arbeit erscheint die schöne Arbeit von Günther Schulze: „Die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen“[1]), in welcher der Dissociationsgrad einer Reihe von geschmolzenen Salzen ebenfalls bestimmt ist. Mit lebhafter Freude kann festgestellt werden, dass Herr Günther Schulze insofern zu ähnlichen Resultaten gelangt, als auch

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 509 (1911).

nach dieser Methode eine vollständige Dissociation nicht erhalten wird, vielmehr liegen die Werte für die verschiedenen untersuchten Salze nach Günther Schulze (abgesehen vom Ammoniumnitrat) zwischen 16 und 56 %). Die Werte $NaNO_3$ mit 53 % (Schulze) und 31 % (Lorenz) sind quantitativ allerdings nicht in Übereinstimmung, doch muss bemerkt werden, dass gerade diese Zahl bei den Untersuchungen von Schulze sehr wesentlich von dem Mittelwerte der übrigen abweicht. Sehr bemerkenswert ist, dass Günther Schulze meine Hypothese durch seine Untersuchungen bestätigt findet, dass der Dissociationsgrad sich mit der Temperatur nicht wesentlich ändert. Dies ist um so wichtiger, als ich bekanntlich diesen Satz auch auf den festen Aggregatzustand ausgedehnt habe, für welchen Nernst und Rubens kürzlich die Existenz der elektrolytischen Dissociation ebenfalls angenommen haben.

Ich möchte aber die vorliegende Mitteilung nicht abschliessen, ohne darauf aufmerksam zu machen, dass die Sicherheit der experimentellen Bestimmung der Diffusionskoeffizienten, sowie deren theoretische Verwertung noch nicht völlig feststeht. Bei Wiederholung der Diffusionsversuche an geschmolzenen Salzpaaren, die ich zurzeit mit meinem Assistenten Dr. Rothschild angestellt habe, wurden gelegentlich Werte von beträchtlich anderer Grössenordnung erhalten, welche zeigen, dass die Bestimmung zurzeit noch nicht festliegt. Die oben angeführten Zahlen dürfen daher keineswegs als definitive betrachtet werden.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie
am physikalischen Verein. September 1911.

Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen.

(VI. Mitteilung.)

Von

R. Marc.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Jena.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 11.)

In den bisherigen Mitteilungen[1]) war gezeigt worden, dass bei einer grössern Reihe von Stoffen der Kristallisationsvorgang im Vergleich zum Auflösungsvorgang als eine langsam verlaufende Reaktion anzusehen ist, deren Geschwindigkeit sich leicht von dem Einfluss der Diffusion unabhängig ermitteln lässt.

Das Verhältnis der Kristallisations- zur Auflösungsgeschwindigkeit war in den meisten Fällen recht erheblich und besass sogar in einem Fall den Wert 1 : 16.

Die von mir untersuchten Stoffe waren: Kaliumsulfat, Kaliumbichromat, Kaliumalaun, Ammoniakalaun und Silberacetat.

Le Blanc und Schmandt[2]) haben die von mir an gewirbelten Kristallen und an ruhenden Kristallkuchen erhaltenen Resultate noch für einzelne definierte Kristallflächen bestätigt. Zu der Reihe der von mir untersuchten Stoffe fügten sie noch einen weitern, das Natriumchlorat, hinzu, das bei tiefer Temperatur gleichfalls Unterschiede in Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit aufwies, während bei höherer Temperatur die beiden Geschwindigkeiten zusammen fielen, doch liess sich hier, wie zu erwarten war, durch Steigerung der Rührgeschwindigkeit der Unterschied wieder hervorrufen.

Es war nun von Interesse, ob sich die Tatsache, dass der Kristallisationsvorgang ein relativ langsam sich vollziehender Vorgang ist, ohne weiteres verallgemeinern lassen kann, oder ob es nicht doch etwa auch Stoffe gibt, bei denen derselbe innerhalb der Nachweisbarkeitsgrenze

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 614 (1911).

dem Noyes-Nernstschen Diffusionsgesetz gehorcht. Die Aussicht, solche Stoffe zu finden, schien nicht sehr gross, denn unter den bisher untersuchten hatten alle das gleiche Verhalten gezeigt. Es war aber zu bedenken, dass diese Stoffe sämtlich von dem gleichen Gesichtspunkt ausgewählt waren; an sämtliche wurden die folgenden Anforderungen gestellt: 1. Sie sollten sich weitgehend übersättigen lassen und möglichst lange in diesem übersättigten Zustand erhalten lassen. 2. Sie sollten möglichst wenig löslich sein, 3. einen nicht allzugrossen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen und 4. möglichst grossflächige, allseitig ausgebildete Kristalle zu bilden imstande sein.

Diese Bedingungen mussten gestellt werden, da es darauf ankam, möglichst genau den Verlauf des Kristallisationsvorgangs zu messen. Bei den nachstehenden Versuchen aber konnte von diesen Bedingungen, wenn auch nicht vollständig, so doch weitgehend abgesehen werden, denn hier kam es mir nur darauf an, einen Vergleich zwischen Auflösung und Kristallisation zu ziehen, und zu diesem Zwecke konnte ich mich mit relativ geringen Übersättigungen begnügen, und Fehler von 10—15 % in der Bestimmung der Übersättigung schienen noch ziemlich belanglos zu sein. Bei einer anfänglichen Übersättigung von nur 3 % müsste zu diesem Zweck der jeweilige Gehalt der Lösung auf 0·3 % genau bestimmt werden, was fast immer leicht ausführbar ist. Eine solche Übersättigung von 3 % liess sich aber in den meisten Fällen auch bei relativ leicht löslichen Stoffen, wie z. B. *KCl*, einigermassen dauernd erhalten.

In der Tat zeigte es sich nun, dass eine ganze Reihe von Stoffen sich finden liessen, die selbst bei der intensiven Rührung von ca. 700 Umdrehungen in der Minute mit einem sehr geeigneten Rührer mit genau der gleichen Geschwindigkeit kristallisierten, als sie sich auflösten. Die Übereinstimmung ist in einigen Fällen, wo die Verhältnisse günstig liegen, überraschend genau und beweist aufs neue, dass die von mir angewandte Methodik besser als irgend eine andere zu diesen Untersuchungen geeignet ist.

Natürlich lässt die erwähnte Feststellung vor der Hand noch keinen Schluss darüber zu, ob diese Übereinstimmung zwischen der Geschwindigkeit der beiden Vorgänge nun darauf zurückzuführen ist, dass in diesen Fällen der Mechanismus derselben in allen Teilen identisch ist, denn fürs erste ist damit nur erwiesen, dass sie beide sehr rasch verlaufen, und daher beide bis zu der erwähnten Rührgeschwindigkeit dem Diffusionsgesetz gehorchen.

Es war daher von Wichtigkeit, das Verhalten dieser Stoffe bei

Gegenwart von anfärbenden Farbstoffen zu untersuchen, und hier zeigte es sich, dass in allen Fällen der Kristallisationsvorgang durch den Farbstoffzusatz vorzeitig zum Stillstand gebracht wird, dass also alle untersuchten Stoffe bezüglich der Kristallisation bei Farbstoffgegenwart das gleiche Verhalten zeigten wie das Kaliumsulfat. Die Auflösung erfolgte (mit einer Ausnahme, die gesondert besprochen werden soll) stets bis zum Gleichgewicht, und zwar entweder mit der gleichen oder mit einer etwas geringern Geschwindigkeit als bei Farbstoffabwesenheit. Wir finden also bei all diesen Stoffen den gleichen typischen Unterschied in dem Einfluss des Zusatzes auf Auflösung und Abscheidung. Wie weit aus diesem Unterschied auf eine Verschiedenheit in dem Mechanismus der beiden Vorgänge zu schliessen ist, soll am Schluss der Arbeit besprochen werden.

Die Messungen.

1. Kaliumnitrat.

Nur wenige Farbstoffe waren in einer bei 0° gesättigten Kaliumnitratlösung beständig, die meisten wurden ausgeflockt. Beständig, aber relativ schwach anfärbend war Patentblau.

Zur Analyse wurden die abpipettierten Lösungen in verschlossenen Röhrchen in einen Thermostaten von 25° gebracht, je drei Kubikzentimeter mit einer sehr feinen Pipette entnommen, mit Wasser von derselben Temperatur auf 50 ccm verdünnt und von dieser Lösung die Leitfähigkeit bei 25° gemessen.

Methode der Untersuchung: Gewirbelte Keime. Die Menge der Keime wurde so gewählt, dass sie gleich war, wenn der Vorgang zur Hälfte abgelaufen war. Da hier die Oberflächen der Keime nur in der Mitte des Vorgangs wirklich gleich sind, so können auch die erhaltenen Werte nur einigermassen genau übereinstimmen. Bei den spätern Versuchen wurde deshalb neben diesen auch noch eine andere genauere Methode in Anwendung gebracht.

Die Messungen wurden sämtlich bei 0° ausgeführt. Die Übersättigung wird ermittelt, indem das Mittel aus den Gleichgewichtswerten, E, der verschiedenen Messungsreihen von den Einzelkonzentrationen in Abzug gebracht wird.

Resultate:

In nachstehender Tabelle 1, sowie allen folgenden Tabellen bedeuten:

Z Zeit in Minuten; C Konzentration der Lösung; $U = C - E$,

mithin die Übersättigung; $V = E - C$ die Untersättigung; E die Konzentration der Sättigung; F die Konzentration des Farbstoffs. Sämtliche Konzentrationen ausgedrückt in g pro 100 ccm Lösung.

Tabelle 1 (Fig. 1).

Kaliumnitrat: Auflösung und Kristallisation bei 0°.

$E = 12{\cdot}82$.

Versuch 1.
Auflösung in reiner Lösung.
5 g Keime.

Z	C	U
0	11·20	1·62
0·5	12·08	0·74
1·5	12·50	0·32
3·5	12·60	0·22
8·5	12·83	—
42	12·79	—

Versuch 2.
Kristallisation aus reiner Lösung.
3 g Keime.

Z	C	U
0	13·55	0·73
0·5	13·15	0·33
1·5	13·05	0·23
3·5	13·00	0·18
8·5	12·81	—
25·5	12·80	—

Versuch 3.
Kristallisation aus reiner Lösung.
3 g Keime.

Z	C	U
0	13·85	1·03
0·5	13·22	0·40
1·5	13·05	0·23
3·5	12·97	0·15
6·5	12·89	0·07
11·5	12·84	—
36	12·84	—

Versuch 5.
Kristallisation aus gefärbter Lösung.
$F = 0{\cdot}04$ g Patentblau, 3 g Keime.

Z	C	U
0	15·05	2·23
0·5	13·64	0·82
1·5	13·42	0·60
3·5	13·37	0·55
21·5	13·25	0·43
46	13·22	0·40

Versuch 6.
Auflösung in gefärbter Lösung.
5 g Keime. $F = 0{\cdot}04$ g Patentblau.

Z	C	V
0	11·17	1·65
0·5	12·37	0·45
1·5	12·50	0·32
3·5	12·62	0·20
8·5	12·72	0·10
24·5	12·79	0·04
45	12·83	—

Versuch 7.
Kristallisation in ganz schwach gefärbter Lösung. 3 g Keime[1]).

Z	C	U
0	14·89	2·07
0·5	13·60	0·82
1·5	13·42	0·60
2·5	13·39	0·57
4·5	13·25	0·43
9·5	13·22	0·40
28	12·95	0·13

[1]) Dieser letztere Versuch ist in gewisser Beziehung interessant. Es sollte noch ein Kontrollversuch in reiner Lösung ausgeführt werden. Die Gefässe waren wie gewöhnlich mit kochendem Wasser ausgewaschen worden. Hierbei entging es mir, dass der Farbstoff, der die Glasgefässe stark anfärbt, noch nicht vollständig aus dem Kristallisationsgefäss entfernt war. Die Lösung färbte sich lichtblau, und

In Fig. 1 finden sich die Resultate graphisch dargestellt.

Es ist deutlich erkennbar, dass Kristallisation und Auflösung gleich rasch erfolgen, und dass die Kristallisation bei einer Übersättigung von 0·4 g pro 100 ccm durch den Farbstoffzusatz zum Stillstand gebracht wird, während die Auflösung durch denselben nicht messbar beeinflusst wird.

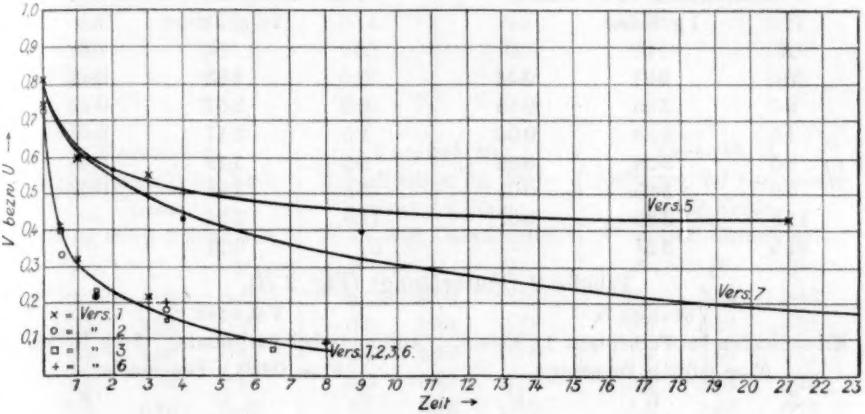


Fig. 1.

2. Kaliumchlorat.

Als anfärbende Farbstoffe sind Ponceaurot und Chinolingelb geeignet, doch werden dieselben (namentlich Ponceaurot) bei längerm Rühren mit der Lösung teilweise aus derselben ausgeflockt, so dass in einzelnen Fällen Unregelmässigkeiten in den Kurven auftreten, auf die an den betreffenden Stellen aufmerksam gemacht wird.

Die Analyse bestand in der Messung der Leitfähigkeit der unverdünnten abpipettierten Lösung in einem Gefäss für kleine Flüssigkeitsmengen bei 25°.

Methode der Untersuchung: Gewirbelte Keime.

Versuch 1 und 2 misslangen, weil trotz relativ kleiner Übersättigung die Lösungen freiwillig kristallisierten. Die Resultate werden bei der Bestimmung von E mit verwertet.

---

diese geringe Farbmenge genügte, um den Vorgang noch so energisch abzubremsen. Es zeigt dies, dass die Oberfläche der Kaliumnitratkeime bereits bei recht niedriger Farbkonzentration an Farbstoff gesättigt ist. Ist dieser Punkt erreicht, so bleibt eine Erhöhung der Farbkonzentration ohne Einfluss auf die Abscheidungsgeschwindigkeit. (Siehe meine Abhandlung V über diesen Gegenstand, sowie die in Vorbereitung befindliche Abhandlung über „gesättigte Oberflächen".)

Es ergaben:

Versuch 1	nach	11	31	76 Min.		C =	3·25	3·22	3·24
Versuch 2	nach	0·5	1·5	3·5	50 Min.	C =	3·22	3·24	3·26	3·24

Tabelle 2 (Fig. 2 *A*).

Kaliumchlorat bei 0°. E = 3·24.

Versuch 3.
Kristallisation ohne Zusatz.
1 g Keime.

Z	C	U
0	3·67	0·43
0·5	3·39	0·15
1·5	3·28	0·04
2·5	3·26	0·02
5·5	3·25	0·01
11·5	3·25	0·01
31·5	3·24	—

Versuch 4.
Auflösung ohne Zusatz.
1·5 g Keime.

Z	C	V
0	2·83	0·41
0·5	3·07	0·17
1·5	3·17	0·07
2·5	3·19	0·05
5·5	3·22	0·02
11·5	3·24	—
32	3·22	—

Tabelle 2 (Fortsetzung) (Fig. 2 *B*).

Versuch 5.
Kristallisation bei Farbzusatz. 1 g Keime.
F = 0·028 g Ponceaurot.

Z	C	U
0	3·80	0·56
0·5	3·81	0·57
1·5	3·80	0·56
2·5	3·81	0·57
5·5	3·81	0·57
11·5	3·85	0·61
35	3·85	0·61

Versuch 6.
Auflösung bei Farbzusatz. 1·5 g Keime.
F = 0·028 g Ponceaurot.

Z	C	V
0	2·86	0·38
0·5	2·99	0·25
1·5	3·01	0·23
2·5	3·04	0·20
5·5	3·04	0·20
11·5	3·07	0·17
35	3·09	0·15

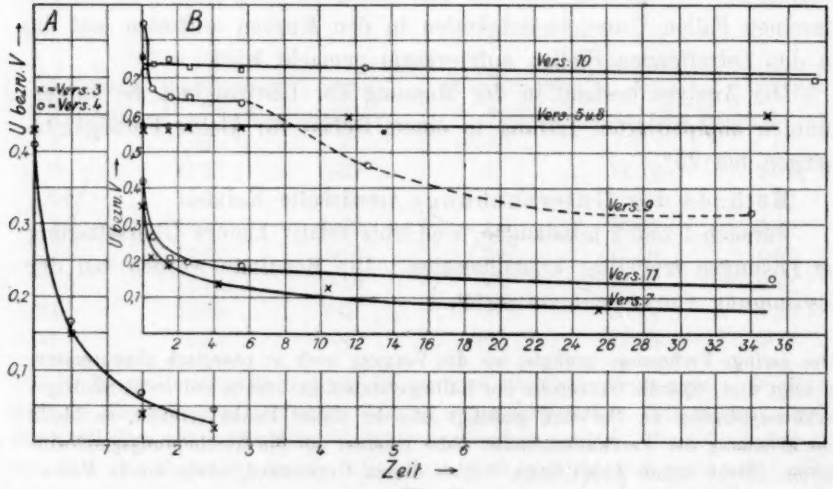


Fig. 2.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch 7.
Auflösung bei Farbzusatz. 1·5 g Keime.
F = 0·014 g Ponceaurot.

Z	C	V
0	2·89	0·35
0·5	3·03	0·21
1·5	3·05	0·19
4·5	3·10	0·14
10·5	3·11	0·13
25·5	3·17	0·07
55	3·19	0·05

Versuch 8.
Kristallisation bei Farbzusatz. 1 g Keime.
F = 0·014 g Ponceaurot.

Z	C	U
0	3·81	0·57
0·5	3·81	0·57
1·5	3·81	0·57
2·5	3·81	0·57
5·5	3·81	0·57
13·5	3·78	0·55

Versuch 9.
Kristallisation[1]) bei Farbzusatz.
F = 0·014 Ponceaurot.

Z	C	U
0	4·09	0·85
0·5	3·91	0·67
1·5	3·89	0·65
2·5	3·89	0·65
5·5	3·86	0·62
12·5	3·71	0·47
37·5	3·58	0·34

Versuch 10.
Kristallisation bei Farbzusatz. 1 g Keime.
F = 0·03 Chinolingelb.

Z	C	U
0	4·00	0·76
0·5	3·98	0·74
1·5	4·00	0·76
2·5	3·97	0·73
5·5	3·96	0·72
12·5	3·96	0·72
37·5	3·94	0·70

Versuch 11.
Auflösung bei Farbzusatz. 1·5 g Keime.
F = 0·03 Chinolingelb.

Z	C	V
0	2·82	0·42
0·5	2·97	0·27
1·5	3·03	0·21
2·5	3·04	0·20
5·5	3·05	0·19
35	3·08	0·16

Aus diesen Versuchen, die in der Fig. 2 *A* und *B* veranschaulicht sind, geht hervor, dass Auflösung und Abscheidung in reiner Lösung gleich schnell erfolgen (Versuch 3 und 4), dass die Kristallisation durch Farbstoffzusatz bei einer erheblichen Übersättigung zum scheinbaren Stillstand gebracht wird. (Bei einer Konzentration von nur 0·014 g Ponceaurot erfolgt bereits bei einer Übersättigung von 0·67 g in 100 ccm, d. i. von 25% bezogen auf die Gesamtlöslichkeit, Abbremsung.) (Versuche 5, 8, 9, 10.)

Die Auflösungsgeschwindigkeit wird durch den Farbstoff herabgemindert, und zwar bei höhern Farbkonzentrationen recht erheblich (Versuche 6, 7, 11); nähert sich aber gleichwohl immer stetig dem Gleichgewicht.

3. Oxalsäure.

Als wirksamer Farbstoff kommt Methylenblau in Betracht, das durch die Säure nicht merklich verändert wird.

[1]) Bei diesem Versuch trat erhebliche Farbstoffausflockung ein, wodurch die plötzlich wieder einsetzende Kristallisation sich erklärt. Der Abbremsungswert ist offenbar 0·67—0·65.

Die Analyse wurde durch Titration ausgeführt, und zwar so, dass zu 3 ccm der bei 25° abpipettierten Oxalsäure 25 ccm ca. $^1/_5$-norm. Kalilauge gegeben, und diese mit $^1/_{10}$-norm. *HCl* zurücktitriert wurde. Als Indikator diente Phenolphtaleïn. Bei Gegenwart von Methylenblau muss von letzterem etwas mehr als üblich (ca. 5—6 Tropfen) zugesetzt werden, man erhält dann einen deutlich violetten Ton, dessen Übergang zum reinblauen Ton des Farbstoffs scharf und deutlich erkennbar ist.

Methode der Untersuchung:

1. Gewirbelte Keime: Hier wird etwas anders verfahren als bei den vorhergehenden Messungen. Man lässt zunächst an 4 g Keimen einen Auflösungsversuch sich abspielen. Hierbei werden die vorhandenen kleinen Körnchen und die Splitter in erster Linie aufgelöst. Die restierenden ca. 2·3 g Keime sind jetzt sehr schön gleichmässig und ziemlich grossflockig. Von diesen Keimen wird die Lösung abgehebert und nach Zusatz einer auf 0° vorgekühlten übersättigten Lösung ein Kristallisationsversuch ausgeführt. Nach Ablauf dieses Kristallisationsversuchs werden 35 ccm auf 0° vorgekühlten Wassers zu der Lösung gegeben und ein Auflösungsversuch gemacht.

Diese Methode hat den Vorteil, dass zwei direkt aufeinander folgende Versuche, Abscheidung und Auflösung, unter sehr genau miteinander vergleichbaren Bedingungen ausgeführt sind, dass aber die einzelnen etwas auseinander liegenden Messungen der gleichen Art, also etwa erste und zweite Kristallisation, zweite und dritte Auflösung nicht so streng vergleichbar sein können als nach der alten Methode.

2. Methode der ruhenden Keime (Kristallkuchen). Diese Methode ergab naturgemäss die genauesten Resultate, bedarf aber, wie bereits früher erwähnt, mehrtägiger Vorbereitungen[1]); sie wurde hier hauptsächlich ausgeführt, um die nach der ersten Methode erhaltenen Resultate zu kontrollieren.

[1]) Eine bequeme Methode zur Darstellung grossflächiger Kristallkuchen ist folgende: Man bringt auf den Boden des Gefässes ca. 2 cm hoch heiss gesättigte Lösung und lässt langsam erkalten etwa durch Einstellen in ein grosses Gefäss mit heissem Wasser. Man hebert dann von den ausgeschiedenen Kristallen die Lösung ab und füllt das ganze Gefäss mit einer für ca. 40° gesättigten Lösung. Das Gefäss bringt man in eine sogenannte Heukiste, in der ein Wasserreservoir von gleichfalls 40° sich befindet, und lässt nun das Ganze langsam erkalten. In einer genügend grossen und gut isolierten Heukiste braucht ein solches Wasserreservoir mehrere Tage, um auf Zimmertemperatur herabzusinken. Nach erfolgter Abkühlung ist der Kuchen meist direkt zur Benutzung fertig, ist er noch zu klein, so muss die Operation ein zweites Mal wiederholt werden.

Versuch 1, erster Auflösungsversuch, kommt als Messung nicht in Frage, da er nur dazu diente, die feinern Kristallkörner und Splitter aus den Keimen zu entfernen. Der Endwert E ergab sich aus demselben zu 4·810 g in 100 ccm.

Tabelle 3 (Fig. 3).

Oxalsäure bei 0°, gewirbelte Keime. $E = 4{\cdot}810$.

Versuch 2.
Kristallisation ohne Zusatz.

Z	C	U
0	5·931	1·121
0·5	5·570	0·760
1·5	5·198	0·388
3·5	4·998	0·188
6·5	4·878	0·068
13	4·847	0·037
48	4·810	—

Versuch 3.
Auflösung ohne Zusatz.

Z	C	V
0	3·820	0·990
0·5	4·337	0·473
1·5	4·498	0·312
3·5	4·634	0·176
6·5	4·717	0·093
12·5	4·775	0·035
45	4·810	—

Versuch 4.
Kristallisation bei Farbzusatz $F = 0{\cdot}03$ Methylenblau.

Z	C	U
0	6·347	1·537
0·5	6·202	1·392
1·5	6·036	1·226
3·5	5·808	0·998
6·5	5·632	0·820
14	5·456	0·646
49	5·259	0·449
94	5·197	0·387

Versuch 5.
Auflösung bei Farbzusatz $F = 0{\cdot}03$ Methylenblau.

Z	C	V
0	3·860	0·950
0·5	4·109	0·701
1·6	4·316	0·494
3·5	4·482	0·328
6·5	4·637	0·173
13·5	4·731	0·079
50	4·813	—

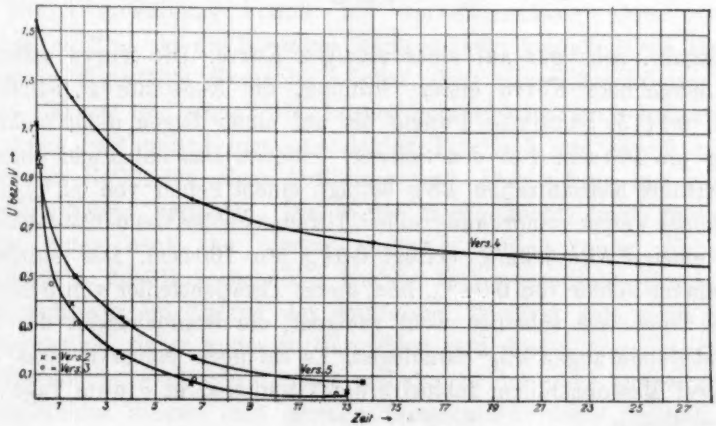


Fig. 3.

Die Übereinstimmung zwischen Auflösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit in der reinen Lösung ist, wie man aus der Fig. 3 sieht, recht gut; durch den Farbstoffzusatz wird die Geschwindigkeit der Auflösung nur wenig, die der Abscheidung ganz ausserordentlich verlangsamt und gelangt, wie aus der Kurve hervorgeht, bei einer Übersättigung von 0·387 g d. i. ca. 8 % zum Stillstand.

Das an gewirbelten Kristallkeimen erhaltene Resultat der Gleichheit von Auflösung und Abscheidung wurde noch einmal nachgeprüft an einem Kristallkuchen und bestätigte sich hier sehr genau. Es wurden an dem gleichen Kuchen ausgeführt: eine Auflösung, eine Abscheidung und nochmals eine Auflösung. Die Werte aller drei Versuchsreihen liegen, wie aus der nachstehenden Tabelle und der Fig. 4 deutlich

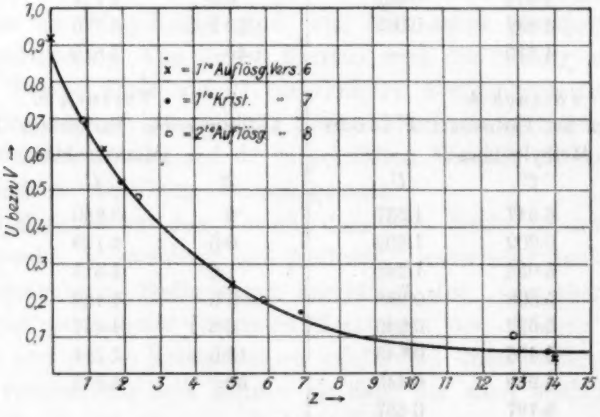


Fig. 4.

hervorgeht, sehr gut auf einer einzigen Kurve. Die Kurve selbst ist eine berechnete Kurve erster Ordnung, die Konstante k. 0·4343 ist gleich 0·1115. Sämtliche Punkte bis auf einen liegen nicht mehr als 0·01 g pro 100 ccm von dem Sollwert entfernt. Das entspricht aber, da die mittlere Konzentration 4·8 g beträgt, einem Fehler von 0·2 %, oder, bei meiner Versuchsanordnung, einem Titrationsfehler von 0·02—0·03 ccm. Eine einzige Abweichung beträgt 0·04 g pro 100 ccm. Das entspricht also einem Fehler von 0·04 %, bzw. einem Titrationsfehler von 0·05 ccm. Diese Ergebnisse scheinen wohl geeignet, die Brauchbarkeit der Versuchsmethode augenfällig darzulegen. Es sei noch bemerkt, dass sich alle drei Messungsreihen inklusive der Titrationen in einem Tage ausführen liessen.

Tabelle 4 (Fig. 4).

Oxalsäure bei 0° am Kristallkuchen $E = 4.810$.

Versuch 6. Erste Auflösung ohne Zusatz.			Versuch 7. Kristallisation ohne Zusatz.			Versuch 8. Zweite Auflösung ohne Zusatz.		
Z	C	V	Z	C	U	Z	C	V
0·5	3·880	0·930	0·5	5·336	0·526	0·5	4·114	0·696
2	4·196	0·614	2	—	—	2	4·325	0·485
5·5	4·562	0·248	5·5	4·975	0·165	5·5	4·604	0·206
14·5	4·772	0·038	12	4·867	0·057	12·5	4·706	0·104
34·5	4·817	—	27	4·808	—	37·5	4·791	0·019
80	(4·827)?	—	60	4·806	—			

4. Kaliumchlorid.

Ein wirksamer Farbstoff konnte hier leider nicht gefunden werden, die meisten Farbstoffe färbten nicht merklich an, andere wurden durch die ziemlich konzentrierte, bei 0° gesättigte Lösung ausgefällt. Für dieses Salz sind nur einige orientierende Auflösungs- und Abscheidungsversuche gemacht worden. Die Methode der Analyse bestand wie beim Kaliumnitrat in der Messung der Leitfähigkeit der im Verhältnis von 3:50 verdünnten abgeheberten Proben bei 25°.

Als Untersuchungsmethode wurde nur die Methode der gewirbelten Keime angewendet, und zwar in der Weise wie dies vorstehend auf Seite 78 beschrieben worden ist. Die angewendeten Kristallkörner waren recht gross und hatten demgemäss eine relativ geringe Oberfläche, so dass der Vorgang ziemlich langsam verlief.

Die Übersättigung konnte nur verhältnismässig klein gewählt werden, ca. 3%, da die Lösungen leicht spontan kristallisieren. Speziell daraufhin angestellte Versuche zeigten, dass eine Übersättigung von 1 g in 100 ccm und ungerührter Lösung noch ziemlich lange haltbar war.

Auch hier ersieht man aus den in Tabelle 5 und Fig. 5 wiedergegebenen Resultaten, dass Auflösung und Abscheidung mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Die Werte liegen recht dicht zu beiden Seiten einer nach der ersten Ordnung mittels einer Konstante $k \cdot 0.4343 = 0.0431$ berechneten Kurve. Eine wesentliche Abweichung zeigt sich nur im Anfang der Auflösung, doch ist dies nicht weiter verwunderlich, da es kaum zu vermeiden sein dürfte, dass die im Eisbad befindliche gesättigte Lösung und das zu derselben zugesetzte auf 0° abgekühlte Wasser eine geringe Temperaturdifferenz besitzen, die sich aber sehr wohl im Verlauf von einer und einer halben Minute ausgleichen könnte. Der raschere Verlauf in der ersten Minute würde sich

erklären, wenn wir eine Temperaturabweichung von etwa 0·2° annehmen würden. Aber auch noch andere Gründe kann dieser abweichende Wert besitzen. Es könnten sich bei der vorhergegangenen Kristallisation bei der intensiven andauernden Rührung feine Kristallsplitter gebildet haben, und diese müssten die Oberfläche wesentlich vergrössern. Da sie aber sehr rasch aufgezehrt sein werden, so ist die hierdurch bedingte Abweichung nur in der ersten Zeit von Einfluss. An und für sich war aber eine erhebliche Genauigkeit angesichts der grossen Löslichkeit und der geringen Übersättigung überhaupt nicht zu erwarten.

Tabelle 5 (Fig. 5).

KCl bei 0° an gewirbelten Keimen. $E = 25{\cdot}471$.

Versuch 1. Kristallisation.			Versuch 2. Auflösung.		
Z	C	U	Z	C	V
0·75	25·834	0·363	0·5	24·850	0·621
1·75	25·792	0·321	1·5	25·067	0·404
3·50	25·750	0·279	3·5	25·100	0·371
6·50	25·650	0·179	6·5	25·183	0·288
11·50	25·625	0·154	11·5	25·284	0·187
46·5	25·492	0·021	37·0	25·450	0·021

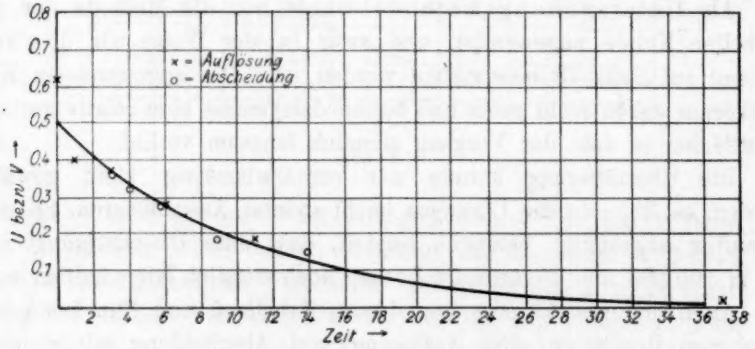


Fig. 5.

5. Sublimat.

Ein von den bisherigen Stoffen etwas abweichendes Verhalten zeigt das Sublimat. Zunächst sind die am Sublimat erhaltenen Auflösungs- und Abscheidungsversuche sehr unsicher. Alle angewendeten Methoden zur Darstellung brauchbarer Keime versagten, wegen der Vorliebe des Sublimats, in langen, spiessigen Kristallen zu kristallisieren, die während des Rührens zerbrachen und daher gänzlich unvergleich-

bare Oberflächen lieferten. Versuche wurden mit Keimen von dreierlei Darstellungsweise ausgeführt, doch lässt sich ein bündiger Schluss auf das Verhältnis von Auflösungs- zu Kristallisationsgeschwindigkeit nicht ziehen.

Die Versuche bei Farbstoffgegenwart führten zu dem unerwarteten Resultat, dass hier auch die Auflösung durch den Farbstoffzusatz vorzeitig abgestoppt wird, und zwar bei einer Untersättigung, die nur wenig niedriger war als die Übersättigung, bei der durch den gleichen Farbstoffzusatz die Kristallisation zum praktischen Stillstand gebracht wurde. Es erscheint kaum zweifelhaft, dass hier eine chemische Verbindung in der adsorbierten Schicht gebildet wird, die den Kristall von der Berührung mit der Lösung abschliesst. Hier dürfte also die Einhüllungstheorie für die Erklärung der Erscheinungen zutreffen. Immerhin besteht zwischen der konstanten Übersättigungs- und Untersättigungsgrenze noch ein Unterschied von 0·4—0·5 g pro 100 ccm. In diesem Intervall kann der Kristall noch nicht eingehüllt sein, und hier trifft wohl für die Abbremsung die gleiche Ursache zu wie bei allen andern Fällen. Ausserdem konnte bei Sublimatlösungen, die mit Farbstoff versetzt waren, noch eine qualitative Beobachtung gemacht werden, die für die Theorie der spontanen Kristallisation und der gesättigten Oberflächen von Interesse ist. Sie soll hier nur erwähnt werden, eine eingehendere Besprechung dagegen gelegentlich einer spätern Abhandlung über „gesättigte Oberflächen" erfahren:

Versetzt man nämlich eine für 0° weitgehend (um ca. 2·5 g pro 100 ccm d. i. ca. 60 %) übersättigte Sublimatlösung mit so viel Farbstoff, dass die Oberfläche hineingebrachter Kristalle unter allen Umständen an Farbstoff gesättigt wäre, und kühlt diese Lösung nun ab, so entsteht plötzlich bei einer über 0° gelegenen Temperatur durch die ganze Lösung Kristallisation, und die entstandenen Kristalle sind so ausserordentlich fein, dass sie alle Wattefilter verstopfen und unter dem Mikroskop bei stärkster Vergrösserung eben noch zu differenzieren sind.

Die Analyse wird folgendermassen ausgeführt: Die abgeheberten Lösungen werden in den 25°-Thermostaten gebracht, und, nachdem dieselben hier Temperatur angenommen, je 3 ccm abpipettiert. Zu diesen 3 ccm wird in 50 ccm-Kölbchen 25 ccm abgemessene ca. $^1/_{10}$-norm. Kalilauge gegeben, auf 50 aufgefüllt, filtriert und vom Filtrat je 25 ccm mit Salzsäure gegen Methylorange als Indikator titriert. Bei Gegenwart von Farbstoff (Patentblau) ist hierbei der Umschlag von Grün in Violett sehr deutlich zu erkennen. Die Genauigkeit der Methode wurde zunächst an einer Serie durch Abwägen erhaltener Lösungen ausprobiert. Sie

steht den bei den andern Stoffen ausprobierten Methoden an Genauigkeit nach, erschien aber immerhin genügend für den vorliegenden Zweck.

Versuche ohne Farbzusatz.

Serie I. Hier wurde mit gewirbelten Keimen gearbeitet, die nach der gewöhnlichen Methode (siehe S. 73) dargestellt waren. Die Keime erschienen unter dem Mikroskop recht ungleich, es waren viel kleine Bruchstücke unter denselben. Genaue Resultate waren daher mit denselben von vornherein nicht zu erwarten.

Es macht wohl den Eindruck, als ob die Auflösung wesentlich rascher erfolgt als die Kristallisation, aber beide Vorgänge spielten sich so rasch ab, und die Kristallisationsversuche zeigen auch untereinander so grosse Abweichung, dass den Versuchen keinerlei Beweiskraft zugeschrieben werden kann (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Sublimat an gewirbelten Keimen der Serie I.

$E = 4{\cdot}14$.

Versuch 1. Kristallisation ohne Zusatz. 1·0 g Keime.			Versuch 2. Auflösung ohne Zusatz. 1·5 g Keime.		
Z	*C*	*U*	*Z*	*C*	*U*
0	5·12	0·98	0·25	3·74	0·40
0·5	4·76	0·62	1·25	4·05	0·09
1·5	4·41	0·27	2·25	4·12	0·02
3	4·27	0·13	3·5	4·16	—
4·5	4·10	—	5·5	4·14	—
9·5	—	—	10·5	4·12	—
40	4·12	—	44	4·05	—

Versuch 3. Kristallisation. 1·0 g Keime.			Versuch 4. Auflösung ohne Zusatz. 1·5 g Keime.		
Z	*C*	*U*	*Z*	*C*	*U*
0	5·03	0·89	0	3·48 *angenähert*	0·66
0·5	4·71	0·57	0·25	3·69	0·45
1·5	4·41	0·27	1·25	3·96	0·18
2·5	4·27	0·13	2·25	4·14	—
4	4·18	—	3·25	4·16	—
6	4·18	—	4·5	4·18	—
11	4·18	—	6·5	4·18	—
			20	4·16	—

Serie II. Die Keime zu dieser Serie wurden, wie auf S. 78 beschrieben, dargestellt. Die Resultate sind auch nicht genauer als die nach der Serie I erhaltenen (Tabelle 7).

Tabelle 7.
$E = 3{\cdot}94$[1]).

Versuch 9. Kristallisation ohne Zusatz.			Versuch 10. Auflösung an den Keimen von Versuch 9 ohne Zusatz.		
Z	C	U	Z	C	U
0	ca. 4·94	ca. 1·00	0	ca. 2·94	ca. 1·00
0·5	4·60	0·66	0·5	3·64	0·30
1·5	4·15	0·21	1·5	3·72	0·22
3·5	4·09	0·15	3·5	3·86	0·08
6·5	4·02	0·08	5·5	3·84	0·10
15	3·95	—	11·0	3·90	—
36	3·97	—			
68	3·96	—			

Serie III. Der Versuch, einen Kristallkuchen anzufertigen, misslang, es entstanden nur grössere Haufen relativ gut ausgebildeter Kristallnadeln, die beim Rühren zerfielen. Eine grössere Menge dieser grossen Kristalle wurde etwa eine Stunde mit 600 bis 700 Touren gerührt, hierbei zerfielen sie, und es blieb ein Haufwerk mässig grosser Kristalle zurück und daneben äusserst feines Pulver. Das Pulver wurde durch andauerndes Schlämmen entfernt und an den zurückbleibenden Kristallen eine Versuchsreihe angestellt. Die Ergebnisse dieser Reihe sind aber noch weniger reproduzierbar als die der Serien I und II, so dass sie hier übergangen werden können.

Wir können aus den angeführten Resultaten also nur den Schluss ziehen: es scheint, dass das Sublimat zu den Stoffen gehört, deren Kristallisationsgeschwindigkeit nicht durch die Diffusion geregelt wird, die also langsam kristallisieren, doch sind die kristallinischen Eigenschaften des Stoffs einer genauen Untersuchung nicht günstig.

Versuche mit Farbstoffzusatz.

Man ersieht aus den Versuchen der Tabelle 8 leicht, dass die Auflösung bei einer Untersättigung von ca. 1·14 g (Versuch 7) und die Kristallisation bei einer Übersättigung von 1·55 g (Versuch 8) in 100 ccm, d. i. bei einer Unter-, bzw. Übersättigung von 27·5, bzw. 37·5%, zum Stillstand gebracht werden.

[1]) Der abweichende Wert von E gegen Tabelle 6 ist befremdend. Diese Serie ist viel später ausgeführt, und es wurden zu derselben lauter neue Titrierlösungen verwendet. Ein Fehler erscheint daher hier nicht ausgeschlossen. Doch halte ich es nach andern Beobachtungen nicht für unmöglich, dass die grössere Löslichkeit in Serie I durch die Gegenwart von zahlreichen sehr feinen Kristallen bedingt ist. An den Ergebnissen der Versuche wird jedenfalls durch diesen veränderten Endwert nichts geändert, doch ist er geeignet, die geringe Zuverlässigkeit dieser beiden Versuchsreihen ins richtige Licht zu rücken.

Tabelle 8.

Sublimat bei Gegenwart von Patentblau an Keimen der Serie I.
$E = 4{\cdot}14$.

Versuch 5.
Kristallisation $F = 0{\cdot}035$ Patentblau.
1 g Keime.

Z	C	U
0	4·98	0·84
0·75	5·00	0·86
1·75	5·09	0·95
2·75	5·07	0·93
4·75	—	—
9·75	5·03	0·89
45	5·00	0·86

Versuch 6.
Auflösung $F = 0{\cdot}035$ Patentblau.
1·5 g Keime.

Z	C	V
0	3·47	0·57
0·25	3·45	0·59
0·75	3·47	0·57
2	3·43	0·61
3	3·51	0·53
5	3·51	0·53
10	3·47	0·57
45	3·47	0·57
51	3·47	0·57

Versuch 7.
Auflösung 0·35 Patentblau. 6·4 g Keime.

Z	C	V
0	2·09	2·05
0·75	2·85	1·29
2	3·00	1·14
3·5	3·00	1·14
8·5	3·03	1·11
35	3·00	1·14
43	3·03	1·11
63	3·03	1·11

Versuch 8.
Kristallisation 0·035 Patentblau.

Z	C	V
0	6·47	2·33
10	5·71	1·59
25	5·73	1·61
60	5·64	1·52

Versuche bei anderer Rührgeschwindigkeit.

Es ist gezeigt worden, dass sich zahlreiche Stoffe finden lassen, bei denen im Gegensatz zu den bisher von mir und auch von Le Blanc und Schmandt studierten Stoffen die Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit bis zu den hohen Rührgeschwindigkeiten von 600 bis 700 Touren pro Minute einen vollständig identischen Verlauf haben, wie dies zu erwarten ist, solange beide dem gleichen Diffusionsgesetz ehorchen. Es war nun von Interesse, festzustellen, ob durch weiter gesteigerte Rührgeschwindigkeit die beiden Vorgänge würden voneinander getrennt werden können. Praktisch liess sich die Steigerung allerdings nicht mehr weit treiben, bei Rührgeschwindigkeiten von weit über tausend Umdrehungen wurde selbst der festeste Kristallkuchen zerstört, und selbst bei wenig über tausend gestaltete sich eine Messung schon ziemlich schwierig. Es liess sich aber auf andere, ganz eindeutige

Weise dartun, dass eine solche Trennung durch beliebig gesteigerte Rührgeschwindigkeit nicht möglich sei.

Es stellte sich nämlich heraus, dass bei diesen hohen Rührgeschwindigkeiten sowohl Auflösung als Kristallisation nur ausserordentlich wenig, praktisch gar nicht, von der Rührgeschwindigkeit abhängig sind, so dass eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit um mehr als das 1·5fache eine Erhöhung der Geschwindigkeit bedingt, die noch nicht die Fehlergrenzen überschreitet. Dennoch kann hier keinerlei Zweifel darüber herrschen, dass hier beide Vorgänge durch das Diffusionsgesetz geregelt werden. Die Erklärung ist einfach. Es ist durchaus nicht notwendig, dass die Dicke der ungerührten Schicht bei unendlich gesteigerter Rührgeschwindigkeit den Wert 0 annehmen muss, sondern es ist sogar wahrscheinlich, dass sie einen untern Grenzwert besitzt, und dieser untere Grenzwert ist hier bei Rührgeschwindigkeiten von ca. 500 Umdrehungen pro Minute bereits nahezu erreicht. Es scheint kaum zweifelhaft, dass dieser untere Grenzwert der ungerührten Schicht mit der adsorbierten Schicht identisch ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit durch diese Schicht ist aber dann identisch mit der Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in derselben. Wir können demgemäss, wenn die Annahme zutrifft, dass der untere Grenzwert der ungerührten Schicht bei unendlicher Rührgeschwindigkeit gleich der adsorbierten Schicht ist, das obige Resultat auch so formulieren: Oberhalb einer gewissen Rührgeschwindigkeit wird die Geschwindigkeit der rasch verlaufenden heterogenen Vorgänge nur durch die Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts geregelt.

Der massgebende Versuch ist folgender.

Tabelle 9 (Fig. 6).

Oxalsäure am Kristallkuchen.

$E = 4{\cdot}806$.

Versuch 1. Auflösung. Rührgeschwindigkeit 600 bis 680 Umdrehungen pro Minute.			Versuch 2. Auflösung. Rührgeschwindigkeit 400 bis 480 Umdrehungen pro Minute.		
Z	C	V	Z	C	V
0·5	3·749	1·057	0·5	4·068	0·738
1·5	3·932	0·874	1·5	4·222	0·584
3·5	4·269	0·537	3·5	4·445	0·361
7·0	4·585	0·221	7·0	4·639	0·167
13·5	4·767	0·039	13·5	4·780	0·026
38·5	4·794	—	41·5	4·814	—
88·5	4·810	—			

Die Punkte des Versuchs 1 liegen, wie man in Fig. 6 sieht, vorzüglich auf der Kurve erster Ordnung, die mit der Konstante $k \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}1077$ berechnet worden ist. Die Punkte des Versuchs 2 bleiben hinter dieser Kurve nur um eine Spur zurück, sie werden am besten durch eine Konstante $k \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}1030$ wiedergegeben.

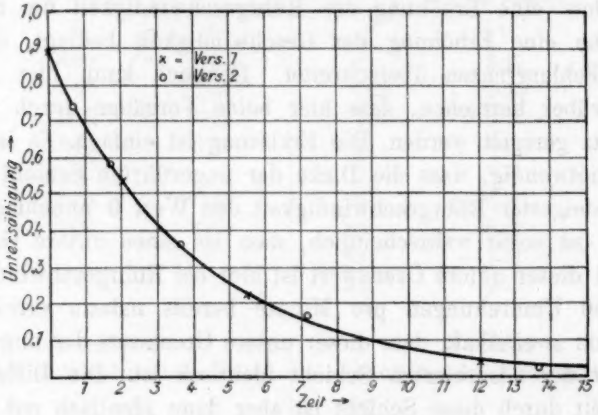


Fig. 6.

Folgerungen.

An der Hand des vorstehend geschilderten Tatsachenmaterials soll nun versucht werden, die Fragen zu beantworten, die sich bei der Betrachtung desselben fast von selbst aufwerfen.

Wir beginnen unsere Erwägungen mit der zuletzt beschriebenen Tatsache, dass die Auflösungsgeschwindigkeit und auch die Abscheidungsgeschwindigkeit bei genügend gesteigerter Rührgeschwindigkeit von dieser letzten praktisch unabhängig werden, obwohl hier zweifellos das Noyes-Nernstsche Diffusionsgesetz noch zu Recht bestehen dürfte. Wir sahen eine Erklärung dafür in der einfachen Annahme, dass die sogenannte ungerührte Schicht bei diesen Rührgeschwindigkeiten nicht mehr veränderlich ist, und diese wieder können wir nur dadurch erklären, dass wir annehmen, dass diese Schicht durch besondere Kräfte an der Oberfläche festgehalten wird, d. h. aber doch wohl, dass es sich hier um die adsorbierte Schicht handelt.

Zunächst fällt nun wohl auf, dass wir bereits bei so niedrigen Rührgeschwindigkeiten diesen Grenzwert praktisch erreicht haben. Nernst und Brunner[1]) berechnen bei ihren Versuchen, die mit einer Rührgeschwindigkeit von 120 Touren ausgeführt waren, die Dicke der un-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 56 (1904).

gerührten Schicht aus den Diffusionskoeffizienten zu ca. 0·03 mm. Nehmen wir an, die von mir angewandte Rührintensität betrüge das Fünffache der Brunn'erschen, und nehmen wir ferner der Einfachheit halber an, dass die Abnahme der Diffusionsschicht der Rührintensität proportional erfolge (was ja nach den Brunnerschen Bestimmungen nicht zutrifft), so gelangen wir zu einer Dicke von 0·006 mm für die restierende Schicht. Das ist aber keineswegs auch nur annähernd ein Wert, der mit den für gewöhnlich angenommenen Werten für die Dicke der adsorbierten Schicht übereinstimmt. Dieser beträgt nach den in Freundlichs „Kapillarchemie" zusammengestellten Angaben etwa 10^{-6} bis 10^{-7} cm, das wäre aber rund $^1/_{400}$ bis $^1/_{4000}$ der angeführten Dicke. Dieser scheinbare Gegensatz erklärt sich aber sehr einfach, wenn man an die Natur der adsorbierten Schicht denkt. In dieser herrscht ja eine ganz ausserordentlich viel höhere Dichte als in der umgebenden Lösung, und die Diffusion in derselben wird daher ohne Zweifel auch wesentlich langsamer erfolgen müssen. Die Diffusionsgeschwindigkeit in der Übergangsschicht wird sich derjenigen in dem starren System einigermassen nähern. Es ist nun wohl möglich, dass bei niederer Rührintensität die Dicke der ungerührten Schicht so gross ist, dass die Diffusion durch dieselbe etwa die gleiche Zeit in Anspruch nimmt wie die Diffusion durch die adsorbierte Schicht. In diesem Fall kann sehr wohl die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Rührintensität R in einem geringen Intervall durch eine Formel $k = aR^{1/n}$ ausgedrückt werden, wie sie von Nernst und Brunner gefunden worden ist. (Bei diesen Autoren ist $1/n$ ca. $^2/_3$.) Die wahre Abhängigkeitsformel dagegen wäre nach unsern Ergebnissen:

$$k = \frac{R}{R\Delta + \varkappa},$$

wo R die Rührintensität, $\varkappa$ eine Konstante und Δ ein konstanter Wert, der der Diffusionsgeschwindigkeit durch die adsorbierte Schicht umgekehrt proportional ist. Man sieht leicht ein, dass bei einigermassen stark gesteigertem k und entsprechendem Verhältnis von $\Delta : \varkappa$ $\varkappa$ gegenüber $R\Delta$ verschwinden und mithin k von der Rührgeschwindigkeit unabhängig gleich $1/\Delta$ werden wird. Der Formel ist die Annahme zugrunde gelegt, dass die Dicke der nicht adsorbierten ungerührten Schicht proportional der Rührgeschwindigkeit abnimmt, dass also:

$$\delta = \frac{\varkappa}{R} \quad \text{und:} \quad k = \frac{1}{\Delta + \delta} \quad \text{ist.}$$

Es bleibt nun noch die Behauptung zu erläutern, dass die Diffusionsgeschwindigkeit durch die adsorbierte Schicht gleich der Ein-

stellungsgeschwindigkeit des Adsorptionsgleichgewichts sein muss. Zu diesem Zweck betrachten wir zunächst nur ein System, bei dem Adsorbens und adsorbierter Stoff chemisch identisch sind, also einen Kristall, der mit seiner gesättigten Lösung im Gleichgewicht ist. Wird die Lösung etwas verdünnt, so wird adsorbierter Stoff aus der Grenzfläche Schicht-Lösung in die letztere übertreten, und das Manko in der adsorbierten Schicht aus dem Kristall ersetzt werden müssen; es wird sich somit das Gleichgewicht wieder eingestellt haben, wenn das durch Lösung entfernte Molekül durch Diffusion ersetzt worden ist.

Vorausgesetzt bei dieser Annahme ist natürlich, dass weder der Übergang aus der adsorbierten Schicht in die Lösung, noch aus dem Kristall in die adsorbierte Schicht mit einer langsam verlaufenden molekularen Umlagerung verknüpft ist.

Wir kommen also hier zu dem Resultat, dass der Auflösungsvorgang und in einzelnen Fällen auch der Kristallisationsvorgang bei theoretisch unendlich gesteigerter Rührgeschwindigkeit (praktisch schon etwa bei 500 Touren) mit der Geschwindigkeit abläuft, mit welcher sich das Adsorptionsgleichgewicht in der adsorbierten Schicht einstellt. Hiermit harmoniert auch die Tatsache, dass bei den vorstehend untersuchten, rasch kristallisierenden Stoffen der Kristallisationsvorgang vom ersten Augenblick ab normal verlief, ohne dass demselben, wie bei den langsam kristallisierenden, ein rascherer Vorgang voraufgegangen wäre[1]).

Die vorstehende Erkenntnis zwingt uns, der Adsorptionsgeschwindigkeit einige Aufmerksamkeit zuzuwenden. Über die Einstellungsgeschwindigkeit des Adsorptionsgleichgewichts sind relativ wenig Untersuchungen bisher angestellt worden[2]), und diese können keinen hohen Grad von Zuverlässigkeit beanspruchen. Sie stimmen darin überein, dass der grösste Teil des Vorgangs sich mit grosser Geschwindigkeit vollzieht, und dass die Kurve einen logarithmischen Charakter besitzt. So ist z. B. nach einem Versuch von Milner[3]) der Vorgang innerhalb einer Minute zur Hälfte beendet, während das definitive Gleichgewicht nach ca. 20′ erreicht ist. Um so mehr ist zu verwundern, dass G. C. Schmidt[4]) neuerdings ganz wesentlich geringere Geschwindigkeiten beobachtet hat. Bei seinen Versuchen braucht der Adsorptionsvorgang an 40 g Kohle in 400 ccm Essigsäurelösung beinahe drei Wochen zur Erreichung des Gleichgewichts und die Hälfte des Vorgangs ca. 10 Stun-

[1]) Vgl. meine Abhandlungen II und IV über diesen Gegenstand.
[2]) Freundlich, Kapillarchemie 81 ff.
[3]) Phil. Mag. [6] 13, 96 (1907).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 646 (1911).

den. Bei der Sorgfältigkeit, mit der der bekannte Forscher seine Untersuchungen ausgeführt hat, ist an einen experimentellen Irrtum natürlich nicht zu denken, aber wir finden in seinen Angaben bereits die Erklärung für diese Erscheinung.

Es ist äusserst merkwürdig, dass fast alle Physiker und Chemiker, die sich mit Adsorption beschäftigen, also mit einem spezifischen Oberflächenvorgang, zu diesem Zweck Kohle als Adsorbens benutzen, also einen Stoff, über dessen Oberflächenbeschaffenheit wir absolut nichts wissen. Bei den Gleichgewichtsmessungen mag dieser Umstand nur relativ geringes Gewicht haben, aber kinetische Messungen an solchen Oberflächen auszuführen und auf denen Schlüsse über das Gleichgewicht zu basieren, wie dies von Schmidt geschieht, ist durchaus unzulässig. Schmidt findet, dass weniger gut gereinigte Kohle viel rascher das Gleichgewicht erreicht, als seine mit allem Raffinement gereinigte. Und da haben wir sofort den Schlüssel zu seiner Beobachtung. Die Kohle bietet eine Menge von feinsten Kapillaren und Poren, in die die Lösung nur äusserst langsam eindringt, und aus der die verdünnte Lösung fast unendlich langsam durch neue konzentrierte verdrängt und ersetzt wird. Ist die Kohle weniger gut gereinigt, so sind die feinsten Poren verschmiert, und die Einstellung erfolgt dementsprechend rascher. Es handelt sich daher hier um einen typischen Diffusionsvorgang, und zwar um einen Diffusionsvorgang in kapillaren Röhrchen, also einen solchen, der durch Rühren usw. in keiner Weise beeinflusst werden kann. In allen Fällen dagegen — und das sind jetzt wohl viel über hundert —, wo ich die Adsorption durch gut definierte Oberflächen kristallinischer Niederschläge bewirkte, war das Gleichgewicht in etwa 10 Minuten erreicht, wenn für eine genügend energische Durchrührung gesorgt wurde.

Nachdem wir gesehen haben, dass bei den betrachteten Substanzen die Geschwindigkeit der beiden Vorgänge nur von der Adsorptionsgeschwindigkeit abhängig ist, wollen wir uns die Frage vorlegen: Ist die Tatsache, dass Zusätze von Farbstoff die äusserliche Gleichheit der beiden Vorgänge aufheben, und dass durch dieselben der eine Vorgang in ziemlicher Entfernung vom Gleichgewicht scheinbar vollständig zum Stillstand gebracht wird, der andere dagegen entweder mit unveränderter oder doch mit relativ wenig verringerter Geschwindigkeit weiterläuft, ein Kriterium dafür, dass diese beiden Vorgänge ihrem Wesen nach verschieden sind oder nicht?

Was zunächst den Auflösungsvorgang anlangt, so ist anzunehmen, dass derselbe in allen Fällen (wenn nicht sekundäre Störungen vorliegen, wie dies beim $HgCl_2$ der Fall zu sein scheint) nur von der Geschwin-

digkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts abhängt. Die Verlangsamung dürfte wohl in einer Veränderung der adsorbierten Schichtdicke eine einfache und zwanglose Erklärung finden.

Zur Erklärung des Verhaltens bei der Kristallisation betrachten wir zunächst einen Kristall, der aus einer genügend übersättigten, mit einem anfärbenden Farbstoff versetzten Lösung entsteht. Dieser Kristall wird nach dem Herausnehmen nicht nur oberflächlich, sondern durch und durch homogen gefärbt sein. Das ist eine Tatsache, die schon von O. Lehmann[1]) und Retgers[2]) und neuerdings von Reinders[3]) hervorgehoben worden ist, und die auch ich stets beobachtet und mehrfach beschrieben habe[4]). Daraus geht aber hervor, dass ein System: Ungefärbter Kristall, farbstoffhaltige adsorbierte Schicht, niemals im Gleichgewicht sein kann. Gleichgewicht wird erst eingetreten sein, wenn der Farbstoff sich zwischen adsorbierter Schicht und Kristall verteilt hat, das wird aber zweifellos praktisch unendliche Zeiten beanspruchen. In diesem Ungleichgewicht, das sich nur unendlich langsam ausgleicht, ist, wie ich bereits früher hervorgehoben habe, der Grund für die Erscheinung bei der Kristallisation bei Farbstoffgegenwart zu suchen.

Wie Schmidt[5]) und ich[6]) gezeigt haben, besitzt eine bestimmte Oberfläche nur ein begrenztes Fassungsvermögen; ist sie „gesättigt", so kann eine Erhöhung der Konzentration ihrer Umgebung an adsorbierbarem Stoff keinen Einfluss mehr auf sie ausüben. Bringen wir in diese Umgebung einen andern adsorbierbaren Stoff, so verdrängt derselbe einen Teil des vorhandenen Stoffs aus der Oberfläche, und diese bleibt nun an beiden gesättigt. Auch hierin sehen wir die Zwischenstellung der „Adsorptionsverbindungen" zwischen chemischen Verbindungen und Lösungen. Es löst sich nicht jeder Stoff in der Oberfläche, als ob er allein in derselben vorhanden wäre, anderseits aber stehen auch die gebundenen Mengen nicht in rationalen Verhältnissen zueinander, wie bei Verbindungen, sondern sind von dem Verhältnis in der Lösung abhängig.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 543 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 610 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 682 (1911).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 113 (1910); **73**, 706 (1910) u. a. m. Ich hebe diese Stellen deshalb hervor, weil aus der zitierten Stelle von Reinders hervorgehen könnte, ich hätte mich bei meiner Arbeit über die Adsorption an Kristallen im Gegensatz zu dieser Auffassung befunden.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 689 (1910).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911); **76**, 58 (1911).

Wir denken uns nun einen Kristall, der in die gesättigte Lösung seines Salzes taucht.

Es seien:

P die Lösungstension des Kristalls;

c_1 die Konzentration in der Lösung;

p_1 der dieser Konzentration entsprechende osmotische Druck;

c_2 die Konzentration in der adsorbierten Schicht;

π_1 der derselben entsprechende Druck.

Es bestehen die Gleichgewichte:

$$p_1 \rightleftarrows \pi_1, \quad \pi_1 \rightleftarrows P,$$

also auch: $p_1 \rightleftarrows P$.

Wir geben nun zu der Lösung Farbstoff und erhalten an der Grenze flüssig-adsorbierte Schicht das Gleichgewicht:

$$p_1 + f_1 \rightleftarrows \pi_2 + \varphi_1,$$

wenn π_2 der Druck ist, der der neuen Konzentration des kristallisierbaren Stoffs in der Schicht entspricht, und f_1 und φ_1 die Konzentrationen, bzw. die entsprechenden Drucke des Farbstoffs in Lösung und adsorbierter Schicht bedeuten. Hierbei sind:

$$\pi_2 < \pi_1, \quad \pi_2 + \varphi_1 > \pi_1$$

und dementsprechend auch:

$$\pi_2 + \varphi_1 > p_1 \text{ und } \pi_2 + \varphi_1 > P.$$

Es besteht also an der Grenzfläche fest-adsorbierte Schicht kein Gleichgewicht; dieses wäre gegeben durch die Gleichung:

$$\pi_2 + \varphi_1 \rightleftarrows P + F,$$

wenn F den Druck bedeutet, der der Konzentration des im Kristall gelösten Farbstoffs entspricht, und wir die Annahme machen, dass P durch die Farbstoffaufnahme nicht wesentlich verändert wird. Dieses Gleichgewicht kann sich nur dadurch einstellen, dass Farbstoff in den Kristall wandert, was naturgemäss sehr langsam erfolgt. Es ist nun aber f gegenüber p_1 und dementsprechend auch F gegenüber P nur sehr klein, so dass durch den Farbstoffzusatz das Gleichgewicht nur unmerklich wenig verschoben wird. Für das weitere können wir daher ruhig setzen:

$$p_1 \rightleftarrows \pi_2 + \varphi_1 \rightleftarrows P.$$

Wenn wir jetzt durch Zusatz von wenig Wasser p_1, ohne die Farbkonzentration zu ändern, verringern, etwa zu p_2, so wird sich sehr rasch ein neues Adsorptionsgleichgewicht einstellen von der Natur:

$$p_2 \rightleftarrows \pi_3 + \varphi_2,$$

worin: $\pi_3 < \pi_2$ und $\varphi_2 > \varphi_1$ und $\pi_3 + \varphi_2 < P$;

es wird dementsprechend sich auch an der Grenzfläche fest-adsorbiert wieder Gleichgewicht einstellen, indem kristallisierbarer Stoff in die Schicht geht und aus der Schicht gleichzeitig mit Farbstoff in die Lösung, bis das alte Gleichgewicht wieder erreicht ist.

Erhöhen wir aber p_1 etwa zu p_3, so erhalten wir alsbald an der Grenzschicht flüssig-adsorbiert ein Gleichgewicht:

$$p_3 \rightleftarrows \pi_4 + \varphi_3,$$

worin: $\pi_4 > \pi_2$ und: $\varphi_3 < \varphi_1$;

es möge aber p_3 nur so gross gewählt werden, dass π_4 immerhin noch kleiner als π_1, mithin auch kleiner als P und p_1 bleibt, dann ist also:

$$\pi_4 + \varphi_3 > P,\ \pi_4 < P,$$

es wird daher Gleichgewicht zwischen adsorbiert und fest nur eintreten können, indem Farbstoff in den Kristall diffundiert, was aber praktisch unendlich langsam erfolgt. Steigern wir p weiterhin, bis π_4 grösser geworden ist als π_1, mithin auch grösser als P, dann erst wird Abscheidung von kristallisierbarem Stoff mit messbarer Geschwindigkeit erfolgen und zum scheinbaren Stillstand gelangen, wenn wiederum π_4 kleiner geworden ist als π_1.

Aus diesen Ausführungen ist leicht zu ersehen, dass für die Erklärung der Erscheinungen der Kristallisation bei Farbstoffgegenwart keine andern Annahmen gemacht zu werden brauchen, als dass:

1. der Farbstoff, der am Kristall adsorbiert wird, in diesem auch löslich ist, d. h. den Kristall homogen zu färben vermag, was experimentell auch belegt wurde;

2. die selbstverständliche Annahme, dass die Diffusion in den Kristall praktisch unendlich langsam erfolgt;

3. die Annahme, dass das Verhältnis von kristallisierbarem Stoff zu Farbstoff in der Lösung ein unverhältnismässig anderes ist als in der adsorbierten Schicht, dass also der Farbstoff relativ wesentlich stärker adsorbiert wird als der kristallisierbare Stoff selbst, was durch frühere sowohl als auch durch meine Untersuchungen zur Genüge bewiesen worden ist.

Für die Vorgänge bei Farbstoffabwesenheit ergibt sich aus meinen Untersuchungen, dass bei den rasch kristallisierenden Stoffen für Auflösung und Kristallisation keine neuen Annahmen gemacht zu werden brauchen. Anders liegt natürlich die Sache bei allen den Fällen, bei denen die Kristallisation langsam erfolgt, hier müssen mit dem Kristallisationsvorgang gekoppelte langsame Vorgänge angenommen werden, und

die Annahme, dass diese in einer Polymerisation bestehen, gewinnt mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit.

Es ist beabsichtigt, den Gegenstand weiter zu verfolgen, indem auch namentlich die Kristallisation gleicher Stoffe aus wässerigen und nicht wässerigen Lösungen miteinander verglichen wird. Dadurch scheint es möglich zu sein, einen Anhalt dafür zu finden, ob der Vorgang der langsamen Kristallisation in dem Molekularzustand des Kristalls selbst bedingt ist.

Schliesslich möchte ich noch auf eine interessante Schlussfolgerung aufmerksam machen, welche sich aus meinen Beobachtungen ergibt, die aber zunächst nur unter allem Vorbehalt gezogen sei.

Es scheint danach, als ob an einem Kristall nur solche Stoffe adsorbiert würden, die imstande sind, in demselben feste Lösungen zu bilden, mit ihm zu kristallisieren; das wären also zunächst der betreffende Stoff selbst, sowie isomorphe Substanzen; die Farbstoffe sind teils kolloidaler, teils semikolloidaler Natur, und solche grossmolekulare Stoffe scheinen in weitgehendem Masse die Eigenschaft zu haben, sich einem fremden Kristallnetz anzupassen. Je kleiner die gelösten Moleküle werden, je typischere „Kristalloide" vorliegen, um so weniger werden dieselben die Fähigkeit haben, in einem Kristall von anderer Kristallform feste Lösungen zu bilden und dementsprechend an dessen Oberfläche adsorbiert zu werden. Wohl aber können sich solche Stoffe ohne Schwierigkeit in amorphen Stoffen lösen, indem sie in denselben gleichfalls amorphe, bzw. kolloide Form annehmen, und dementsprechend werden sie von diesen Stoffen sämtlich adsorbiert werden.

Durch diese Erwägungen wird auch verständlich, dass die verschiedensten Stoffe an den amorphen Adsorbenzien in ziemlich der gleichen Reihenfolge adsorbiert werden, während die Adsorbierbarkeit an Kristallen eine Funktion der adsorbierenden Kristallform ist.

Retgers[1]) und neuerdings Reinders[2]) führen an, dass nur wenige kristallinische Substanzen die Eigenschaft besitzen, Farbstoff aufzunehmen, und diese dann alle Farbstoffe und auch andere Fremdstoffe aufnehmen. Ich kann mich dem nicht anschliessen. Fast alle der von mir untersuchten Kristalle wurden durch einige Farbstoffe gefärbt und alle nur von einzelnen Farbstoffen, wie das ja auch schon aus meiner Abhandlung V hervorgeht. Nicht färben liessen sich die Alaune und *KCl*, merkwürdigerweise beides Kristalle des regulären Systems.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 497 (1889).
[2]) Loc. cit.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass sich auch eine Reihe von Stoffen finden lässt, bei denen die Auflösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeiten bis zu den grössten Rührintensitäten gleich sind.

2. Auch in diesen Fällen wird die Kristallisation durch Zusatz anfärbender Farbstoffe vorzeitig zum Stillstand gebracht; die Auflösung wird durch diese Zusätze entweder gar nicht beeinflusst oder mehr oder weniger verlangsamt, erreicht aber stets asymptotisch das wahre Gleichgewicht. Nur in einem einzelnen Fall konnte auch bei der Auflösung das Gleichgewicht nicht erreicht werden. Diese Ausnahme liess sich aber zwanglos durch die Annahme erklären, dass sich an der Oberfläche eine chemische Veränderung vollzieht.

3. In den betrachteten Fällen ist die Erhöhung der Auflösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit durch Steigerung der Rührintensität sehr gering, ja nur gerade noch nachweisbar. Daraus konnte der Schluss gezogen werden, dass die ungerührte Schicht bei unendlich gesteigerter Rührgeschwindigkeit einen endlichen Wert besitzt, und dass dieser Wert bei der von mir angewandten Rührintensität bereits praktisch erreicht ist.

Es wird die Annahme gemacht und begründet, dass diese restierende ungerührte Schicht gleich der adsorbierten Schicht ist, und dass oberhalb der angewandten Rührgeschwindigkeiten der Verlauf nur von der Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts abhängig ist.

4. Auf Grund dieses Tatsachenmaterials konnte eine Reihe von Schlüssen über die Natur des Kristallisations- und Lösungsvorgangs gezogen werden. Das vorzeitige Abbremsen der Kristallisation durch Farbstoffe wird als Diffusionsphänomen gedeutet: danach ist es durch die langsame Diffusion des Farbstoffs in den Kristall zu erklären.

Zum Schluss möchte ich noch erklären, dass ich zu der Fortführung meiner Arbeiten in der vorbeschriebenen Richtung zum Teil durch eine Unterredung mit Herrn Geheimrat Nernst veranlasst worden bin. Ich möchte es daher nicht unterlassen, Herrn Geheimrat Nernst für die erhaltene Anregung an dieser Stelle zu danken.

Jena, 18. Nov. 1911.

Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die Verwandtschaft der innern Reibung von Flüssigkeiten mit ihrem Dampfdruck.

Von

Otto Faust.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 12. 11.)

Die Viskosität von Lösungen ist schon seit langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Ich verweise auf die am Schluss der Arbeit befindliche Literaturzusammenstellung. Unter vielen Autoren haben besonders Jones und seine Mitarbeiter Lösungen von Elektrolyten in Wasser und organischen Lösungsmitteln untersucht und den Beweis für den schon von Wiedemann vermuteten Zusammenhang von elektrischer Leitfähigkeit und innerer Reibung erbracht. Von ihm und später eingehender von Bingham ist auch die Vermutung ausgesprochen, dass nicht die Viskosität η, sondern die Fluidität $\varphi = \frac{1}{\eta}$ eine additive Eigenschaft wäre, Bingham hat auch an der Hand eines grössern Materials den Beweis hierfür anzutreten versucht.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, zu untersuchen, wie weit eine Verwandtschaft besteht zwischen der innern Reibung von binären Flüssigkeitsgemischen und deren Dampfdruck. Zu diesem Zwecke wurden Gemische ausgesucht, deren Dampfdruckkurven von v. Zawidzki[1]) untersucht worden sind; es wurden aber ausserdem auch z. B. von drei Stoffen A, B und C die Kombinationen $A - B$, $A - C$ und $B - C$ untersucht, um festzustellen, ob aus dem Verhalten zweier von diesen Gemischen im Rückschluss auf das dritte erlaubt sei. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wenn die Eigenschaft der Viskosität durch die zwischen den Molekülen wirkenden Anziehungskräfte hervorgerufen wird, und ein Dampfdruck erst nach Überwindung dieser Kräfte sich ausbilden kann,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 129 (1900).

so ist zu erwarten, dass bei kleinem Dampfdruck eine grosse Viskosität gefunden wird und umgekehrt. Wenn jedoch nicht bekannt ist, was für eine Funktion der Attraktionskräfte Viskosität und Dampfdruck sind, so ist etwas Quantitatives über die Verwandtschaft dieser Erscheinungen nicht zu sagen. Es kommt hinzu, dass bei vielen Stoffen der Molekularzustand im flüssigen und im dampfförmigen Zustand ein verschiedener ist, und dieser Umstand wird gewissermassen verschleiernd wirken, die Verwandtschaft zwischen Dampfdruck und innerer Reibung wird dann nicht deutlich zutage treten. Die Beibringung von experimentellem Material wird jedoch wertvolle Fingerzeige dafür geben, wo die Theorie einzusetzen hat, und in welchen Bahnen sie sich bewegen muss.

Zur Herstellung der Gemische wurden reinste Kahlbaumsche Präparate verwendet. Die Gemische wurden durch Abwägen hergestellt, die Genauigkeit der Gewichtsbestimmung geschah bis auf einige Zehntel Milligramme. Es wurden immer mindestens 20 ccm hergestellt. Waren die Komponenten flüchtig, so wurde bestimmt, wieviel von einer Komponente in einer Minute verdampft, und die Zeit festgestellt, die nötig war, um die zweite Komponente einzuwägen. Die auf diese Weise ermittelte Korrektion betrug immer weniger als $^1/_2\,\%$ der Konzentration, da die Herstellung der Gemische in enghalsigen Gefässen vorgenommen wurde, spielt also eine kleine Rolle. Das Mischen der Flüssigkeiten geschah durch Rühren mittels eines dünnen Glasstabes. Die Bestimmung der Viskosität geschah in bekannter Weise durch Bestimmung der Auslaufzeit. Es wurden immer mindestens drei Versuche gemacht, die bis 0·3 % übereinstimmen mussten. Die Temperatur wurde auf 0·2° konstant gehalten. An dem Viskosimeter war eine kleine als sehr zweckmässig erprobte Änderung angebracht, die aus der Fig. 1 deutlich wird. Die Kapillare war nicht, wie gewöhnlich, im Punkt *a* angeschmolzen, sondern etwas seitlich in *b*. Dadurch wurde erreicht, dass kleine Fremdkörperchen, wie sie bisweilen in Flüssigkeiten vorhanden sind, sich unten in der Spitze *a* des weitern Gefässes ansammelten und nicht beim Aufsaugen der Flüssigkeit in die Kugel *c* mitgerissen wurden und dann die Kapillare verstopften und die Resultate fälschten. Die benutzten Kapillaren hatten einen Radius von 0·20 bis 0·30 mm und eine Länge von 10 cm. Das Volumen der auslaufenden Flüssigkeit betrug etwa $^1/_2$ bis 1 ccm. Die weiteste Kapillare war für die meisten wenig viskosen Flüssigkeiten zu weit und gab dann zu grosse Viskositätswerte[1]).

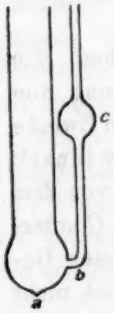


Fig. 1.

[1]) Es ergab sich z. B., wenn die Röhre bei 0° mit Wasser unter Zugrunde-

Zur Untersuchung gelangten die Dichten und Viskositäten der folgenden elf Gemische:

1. Benzol—Äthylenchlorid	bei	0°	+ 19·4°	+ 50°				
2. Chloroform—Aceton	„	− 13	0	+ 19	+ 39°			
3. Pyridin—Essigsäure	„	+ 18·4	+ 40	+ 70	+ 99			
4. Pyridin—Wasser	„	0	+ 18·3	+ 25·1	+ 55·5	+ 77°	+ 100°	
5. Essigsäureanhydrid—Wasser	„	0	+ 18	+ 73				
6. Essigsäure—Anilin	„	18	+ 59	+ 100				
7. Aceton—Schwefelkohlenstoff	„	− 13	− 10	0	+ 15	+ 32	+ 35	
8. Aceton—Äthyläther	„	0	+ 14	+ 32				
9. Pyridin—Anilin	„	19	+ 58·6	+ 100				
10. Essigsäure—Aceton	„	0	+ 18	+ 42				
11. Anilin—Aceton	„	+ 18	+ 41					

Die Resultate der Messungen sind im folgenden in den Tabellen 1 bis 11 wiedergegeben. In den Tabellen sind nicht alle wirklich gemessenen Viskositäten und Dichten angegeben, sondern nur die Werte, die nötig sind, um die Kurve zeichnen zu können, die die Abhängigkeit der Viskosität, bzw. Dichte von der Zusammensetzung des Gewichts wiedergibt. Neben den unter der Rubrik „gemessen" angegebenen Werten finden sich unter der Rubrik „berechnet" die nach der Mischungsregel berechneten Werte, so dass man gleich den Sinn und die Grösse der Abweichung von der Mischungsregel vor Augen hat.

Tabelle 1.

Innere Reibung von Äther-Acetongemischen.

Konz. Mol % Aceton	η bei 0° gemessen	ber.	η bei 14° gemessen	ber.	η bei 32° gemessen	ber.
0	0·003000	—	0·00250	—	0·00215	—
30	0·003075	0·00325	0·00263	0·00273	0·00228	dasselbe
70	0·00348	0·00360	0·00293	0·00303	0·00245	„
100	0·00383	—	0·00325	—	0·00258	—

Dichten von Äther-Acetongemischen.

Konz. Mol % Aceton	Dichte bei 0° gemessen	ber.	Dichte bei 14° gemessen	ber.	Dichte bei 32° gemessen	ber.
0	0·7360	—	0·7185	—	0·6928	—
30	0·7565	0·7588	0·7336	0·7414	0·7045	0·7160
70	0·7848	0·7898	0·7635	0·7718	0·7365	0·7475
100	0·8130	—	0·7948	—	0·7712	—

legung der Zahl von Thorpe und Rodger, Tabellen Landolt-Börnstein, geeicht war, für 100° der Wert $\eta = 0{\cdot}00330$, während die engste Kapillare mit 0·20 mm Radius nur den Wert 0·00305 lieferte. Bei 60° ergaben sich die Werte 0·00686 und 0·00674. Eine zu grosse Ausströmungsgeschwindigkeit ist also zu vermeiden und ist vielleicht häufig die Ursache der abweichenden Werte, die sich in der Literatur für die Koeffizienten der innern Reibung finden.

Tabelle 2.

Innere Reibung von Essigsäure-Acetongemischen.

Konz. Mol % Aceton	η bei 0° gemessen	ber.	η bei 18° gemessen	ber.	η bei 42° gemessen	ber.
0	0·0238	—	0·01391	—	0·01003	—
30	0·01315	0·01780	0·00936	0·01085	0·00686	0·00786
60	0·00818	0·01188	0·00583	0·00768	0·00470	0·00569
100	0·00400	—	0·00350	—	0·00280	—

Essigsäure-Aceton: Dichteverlauf innerhalb der Fehlergrenzen linear.

Tabelle 3.

Innere Reibung von Pyridin-Anilingemischen.

Konz. Mol % C_5H_5N	η bei 0° gemessen	ber.	η bei 19° gemessen	ber.	η bei 58·6° gemessen	ber.	η bei 100° gemessen	ber.
0	0·0865	—	0·0344	—	0·0150	—	0·00625	—
50	0·0361	0·0500	0·0205	0·0213	0·00950	0·0150	0·00500	0·00526
100	0·0140	—	0·0815	—	0·00588	—	0·00400	—

Dichte von Pyridin-Anilingemischen.

Konz. Mol % C_5H_5N	Dichte bei 0° gemessen	ber.	Dichte bei 19° gemessen	ber.	Dichte bei 58·6° gemessen	ber.	Dichte bei 100° gemessen	ber.
0	1·033	—	1·020	—	0·988	—	0·953	—
50	1·025	1·017	1·007	1·002	0·974	0·9675	0·9365	0·9310
100	1·0014	—	0·990	—	0·945	—	0·9050	—

Tabelle 4.

Innere Reibung von Anilin-Acetongemischen.

Konz. Mol % Aceton	η bei 18° gemessen	ber.	η bei 41° gemessen	ber.
0	0·03375	—	0·02075	—
30	0·01875	0·02463	0·01110	0·01538
60	0·00863	0·01538	0·00588	0·00988
100	0·00300	—	0·00250	—

Dichte von Anilin-Acetongemischen.

0	1·021	—	1·002	—
30	0·9775	0·9575	0·9660	0·9300
70	0·8860	0·8730	0·8630	0·8350
100	0·8100	—	0·7650	—

Tabelle 5.

Innere Reibung von Aceton-Schwefelkohlenstoff.

Konz. Mol % CS_2	η bei $-13°$		η bei $-10°$		η bei $0°$		η bei $+15°$		η bei $+35°$	
	gemessen	ber.	gemessen	ber.	gemessen	ber.	gemessen	ber.	gemessen	ber.
0	0·00484	—	0·00450	—	0·00400	—	0·00334	—	0·00278	—
20	0·00461	0·00489	0·00438	0·00459	0·00393	0·00408	0·00342	0·00344	0·00287	0·00289
40	0·00450	0·00495	0·00414	0·00468	0·00394	0·00416	0·00350	0·00354	0·00295	0·00299
60	0·00457	0·00501	0·00442	0·00477	0·00404	0·00425	0·00360	0·00364	0·00304	0·00310
100	0·00514	—	0·00495	—	0·00440	—	0·00383	—	0·00332	—

Dichte von Aceton-Schwefelkohlenstoffgemischen.

Mol % CS_2	Dichte bei $-13·5°$		Dichte bei $0°$		Dichte bei $15°$		Dichte bei $23°$	
	gemessen	ber.	gemessen	ber.	gemessen	ber.	gemessen	ber.
0	0·835	—	0·815	—	0·793	—	0·770	—
30	0·945	0·978	0·925	0·958	0·910	0·935	0·885	0·915
60	1·078	1·125	1·050	1·1025	1·040	1·078	1·020	1·055
100	1·315	—	1·295	—	1·270	—	1·245	—

Tabelle 5a.

Totaldampfdruck von Aceton-Schwefelkohlenstoffgemischen nach Zawidzki bei 35·17°.

Konz. Mol % CS_2	Totaldampfdruck beobachtet	Konz. Mol % CS_2	Totaldampfdruck beobachtet
0	340	72·08	654·6
20·38	564·9	82·80	645·1
35·26	622·8	92·16	612·2
49·53	646·1	96·92	514·0
61·44	653·7	100	512
67·13	655·0		

Tabelle 6.

Innere Reibung von Benzol-Äthylenchloridgemischen.

Konz. Mol % C_6H_6	η bei $0°$		η bei $19·4°$		η bei $50°$	
	gemessen	ber.	gemessen	ber.	gemessen	ber.
0	0·01077	—	0·00800	—	0·00565	—
30	0·00933	0·01010	0·00690	0·00745	0·00492	0·00520
50	0·00868	0·00965	0·00645	0·00709	0·00455	0·00491
70	0·00835	0·00924	0·00620	0·00678	0·00435	0·00462
80	0·00837	0·00897	0·00615	0·00655	0·00428	0·00448
90	0·00843	0·00874	0·00615	0·00637	0·00422	0·00433
100	0·00850	—	0·00619	—	0·00418	—

Dichte von Benzol-Äthylenchloridgemischen.

Konz. Mol % C_6H_6	Dichte bei $0°$		Dichte bei $19°$		Dichte bei $50°$	
	gemessen	ber.	gemessen	ber.	gemessen	ber.
0	1·270	—	1·252	—	1·215	—
30	1·159	1·155	1·130	1·138	1·092	1·105
60	1·047	1·137	1·020	1·023	0·977	0·992
100	0·884	—	0·870	—	0·845	—

Tabelle 7.

Innere Reibung von Essigsäure-Anilingemischen.

Konz. Mol % $C_6H_5NH_2$	η bei 18° gemessen	ber.	η bei 59° gemessen	ber.	η bei 100° gemessen	ber.
0	0·0101	—	0·0070	—	0·0043	—
20	0·1920	0·0148	0·0293	0·0085	0·0074	0·0043
25	0·2155	0·0160	0·0337	0·0090	0·0085	0·0044
30	0·2257	0·0170	0·0354	0·0095	0·0083	0·0045
40	0·1955	0·0194	0·0322	0·0101	0·0080	0·0047
60	0·0870	0·0238	0·0223	0·0120	0·0070	0·0048
80	0·0460	0·0283	0·0174	0·0135	0·0060	0·0049
100	0·0328	—	0·0150	—	0·0052	—

Dichte von Essigsäure-Anilingemischen.

Konz. Mol % $C_6H_5NH_2$	Dichte bei 175° gemessen	ber.	Dichte bei 58·5° gemessen	ber.	Dichte bei 100° gemessen	ber.
0	1·057	—	1·012	—	0·964	—
10	1·088	1·053	1·036	1·010	0·985	0·963
20	1·096	1·048	1·054	1·007	0·990	0·962
30	1·089	1·043	1·052	1·005	0·987	0·961
60	1·055	1·030	1·022	0·998	0·973	0·958
100	1·021	—	0·988	—	0·953	—

Tabelle 8.

Innere Reibung von Essigsäure-Pyridingemischen.

Konz. Mol-% Essigsäure	η bei 18·4° ge-messen	be-rechnet	η bei 40° ge-messen	be-rechnet	η bei 70° ge-messen	be-rechnet	η bei 99° ge-messen	be-rechnet
0	0·0120		0·0080		0·0055		0·0041	
50	0·0283	0·0128	0·0168	0·0090	0·0100	0·00575	0·0075	
80	0·0583		0·0291		0·0143		0·0090	
82·5	0·0613	0·0133	0·0293		0·0145		0·00885	
85	0·0601		0·0285		0·0143		0·00830	
100	0·0135		0·0100		0·0060		0·0043	

Dichte von Essigsäure-Pyridingemischen.

Konz. Mol-% CH_3COOH	Dichte bei 18·4° ge-messen	be-rechnet	Dichte bei 40° ge-messen	be-rechnet	Dichte bei 70° ge-messen	be-rechnet	Dichte bei 99° ge-messen	be-rechnet
0	0·9875		0·9662		0·9375		0·9065	
50	1·0368	1·0210	1·0165	1·0000	0·9848	0·9680	0·9590	0·9355
80	1·0785		1·0595		1·0305		0·9975	
82·5	1·0815	1·0435	1·0625	1·0215	1·0315	0·9880	1·0000	0·9545
85	1·0830		1·0640		1·0300		0·9965	
100	1·0560		1·0340		0·9990		0·9640	

Tabelle 8a.

Die von v. Zawidzki gemessenen Totaldampfdrucke der Essigsäure-Pyridin-gemische bei 80·05°.

Konz. Mol-% Essigsäure	Dampfdruck beobachtet	Mol-% Essigsäure Konz.	Dampfdruck beobachtet
0	240·0	56·36	87·0
38·68	104·1	66·01	104·0
46·51	86·4	81·51	153·2
52·66	84·6	100	207·0

Tabelle 9.

Innere Reibung von Essigsäureanhydrid-Wassergemischen.

Konz. Mol-% Anhydrid	η bei 0° gemessen	ber.	η bei 18° gemessen	ber.	η bei 73° gemessen	ber.
0	0·0124	—	0·0090	—	0·0049	—
35	0·01476	0·0142	0·0110	0·00970	0·00595	0·0045
50	0·0195	0·01495	0·0141	0·0100	0·0067	0·0044
60	0·0444	0·01550	0·0218	0·01020	0·0083	0·00432
70	0·0511	0·01600	0·0271	0·01040	0·00925	0·00428
75	0·0501	0·01630	0·0274	0·01055	0·00910	0·00426
85	0·0440	0·01680	0·0231	0·01075	0·00755	0·00422
100	0·0176	—	0·0110	—	0·0041	—

Dichte von Essigsäureanhydrid-Wassergemischen.

Konz. Mol-% Anhydrid	η bei 0° gemessen	ber.	η bei 18° gemessen	ber.	η bei 72·5° gemessen	ber.
0	1·1060	—	1·0758	—	1·0180	—
50	1·0851	1·0530	1·0510	1·037	0·9955	1·0075
70	1·0895	1·0322	1·0690	1·0218	1·0175	1·0030
75	1·0905	1·0268	1·0700	1·0180	1·0195	1·0020
85	1·0805	1·0162	1·0605	1·0100	1·0160	1·0000
100	1·0000	—	0·999	—	0·9970	—

Tabelle 10.

Innere Reibung von Pyridin-Wassergemischen.

Konz. Mol-% C_5H_5N	η bei 0° gemessen	berechnet	η bei 18·3° gemessen	berechnet	η bei 25·1° gemessen	berechnet	η bei 55·5° gemessen	berechnet	η bei 77° gemessen	berechnet	η bei 100° gemessen	berechnet
0	0·0177	—	0·0103	—	0·0089	—	0·0050	—	0·0038	—	0·0028	—
10	0·0410	0·01730	0·0182	0·01040	0·0167	0·00898	0·0081	0·00508	0·0053	0·00392	0·0038	0·00295
20	0·0529	0·01685	0·0242	0·01050	0·0209	0·00885	0·0097	0·00519	0·0065	0·00401	0·0045	0·00306
25	0·0553	0·01665	0·0267	0·01060	0·0218	0·00883	0·0101	0·00524	0·0067	0·00408	0·0048	0·00312
30	0·0555	0·01640	0·0281	0·01065	0·0222	0·00881	0·0101	0·00530	0·0068	0·00418	0·0049	0·00320
40	0·0507	0·01595	0·0264	0·01080	0·0207	0·00880	0·0100	0·00540	0·0069	0·00428	0·0052	0·00327
60	0·0305	0·01505	0·0206	0·01104	0·0157	0·00879	0·0089	0·00560	0·0063	0·00452	0·0049	0·00350
80	0·0179	0·01410	0·0148	0·01135	0·0109	0·00878	0·0074	0·00580	0·0057	0·00476	0·00435	0·00370
90	0·0149	0·01367	0·0130	0·01147	0·0095	0·00877	0·0067	0·00590	0·0053	0·00487	0·0041	0·00380
	0·0133	—	0·0117	—	0·0088	—	0·0060	—	0·0050	—	0·0040	—

Dichte von Pyridin-Wassergemischen.

Konz. Mol-% C_5H_5N	Dichte 0°		Dichte 25°		Dichte 50°		Dichte 80°		Dichte 100°	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0	1·0000	—	0·9970	—	0·9880	—	0·9715	—	0·9573	—
10	1·0161	1·0001	1·0025	0·9949	0·9885	0·9846	0·9690	0·9667	0·9550	0·9520
20	1·0215	1·0002	1·0034	0·9927	0·9851	0·9810	0·9640	0·9620	0·9490	0·9466
30	1·0235	1·0003	1·0019	0·9907	0·9812	0·9774	0·9586	0·9571	0·9436	0·9413
50	1·0180	1·0006	0·9955	0·9868	0·9733	0·9704	0·9486	0·9477	0·9323	0·9309
70	1·0110	1·0010	0·9880	0·9827	0·9650	0·9634	0·9387	0·9383	0·9208	0·9204
100	1·0014	—	0·9770	—	0·9531	—	0·9244	—	0·9050	—

Tabelle 11.

Innere Reibung von Aceton-Chloroformgemischen.

Konz. Mol-% $CHCl_3$	η bei −13°		η bei 0°		η bei 19°		η bei 39°	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0	0·00450	—	0·00395	—	0·00303	—	0·00264	—
40	0·00813	0·00610	0·00603	0·00522	0·00478	0·00427	0·00390	0·00358
70	0·00918	0·00733	0·00725	0·00615	0·00571	0·00522	0·00465	0·00430
80	0·00910	0·00774	0·00745	0·00647	0·00593	0·00552	0·00480	0·00453
90	0·00890	0·00814	0·00738	0·00680	0·00612	0·00584	0·00493	0·00477
100	0·00855	—	0·00715	—	0·00615	—	0·00500	—

Dichte von Aceton-Chloroformgemischen.

Konz. Mol-% $CHCl_3$	Dichte bei −10°		Dichte bei 0°		Dichte bei 25°		Dichte bei 50°	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0	0·830	—	0·811	—	0·781	—	0·750	—
50	1·216	1·206	1·190	1·180	1·150	1·125	1·095	1·070
100	1·579	—	1·540	—	1·475	—	1·415	—

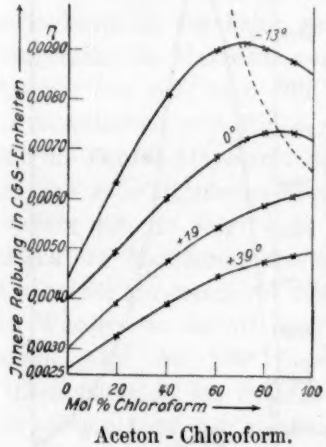
Tabelle 11a.

Totaldampfdrucke von Aceton-Chloroformgemischen nach Zawidzki bei 35·17°.

Konz. Mol-% $CHCl_3$	Totaldampfdruck beobachtet	Konz. Mol-% $CHCl_3$	Totaldampfdruck beobachtet
0	342	66·22	249·0
28·97	285·9	80·22	262·2
49·34	255·5	91·77	279·8
50·83	252·9	100	295
58·12	248·4		

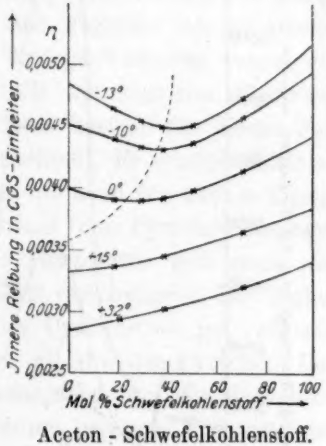
Bei der Betrachtung des Verlaufs der Viskosität kann man drei verschiedene Typen unterscheiden: a) solche, bei denen die Viskosität sich nach der Mischungsregel aus den Viskositäten der Komponenten

berechnen lässt; b) solche, bei denen die Viskosität grösser ist, als die Mischungsregel angibt, und c) solche, bei denen die Viskosität kleiner ist als der nach der Mischungsregel gefundene Wert. Der letzte Fall ist der am häufigsten vorkommende. Zu den beiden letztgenannten Typen sind auch die zu rechnen, wo die Kurve, die die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration wiedergibt, ein Maximum oder ein Minimum hat. Es handelt sich hier nicht um einen besondern Typus, wie die in Fig. 2 für Aceton-Chloroformgemische und in Fig. 3 für Aceton-Schwefelkohlenstoffgemische gegebenen Kurven zeigen. Man sieht



Aceton - Chloroform.

Fig. 2.

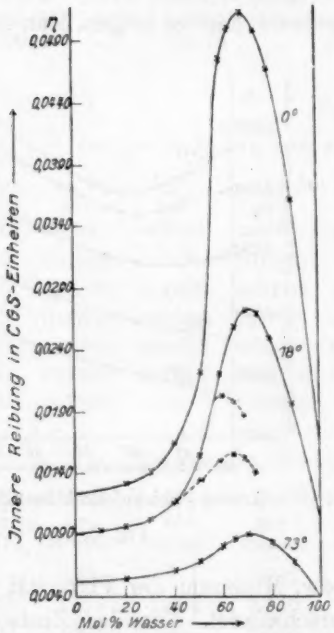


Aceton - Schwefelkohlenstoff.

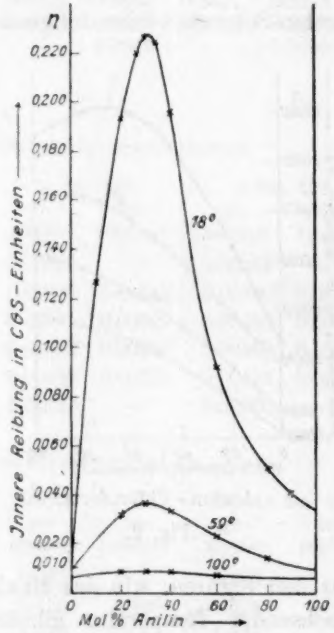
Fig. 3.

aus den Figuren, wie das Maximum, bzw. Minimum der Viskosität mit wachsender Temperatur allmählich verschwindet. Für das Zustandekommen eines Maximums, bzw. Minimums ist natürlich sehr wesentlich, ob die Viskositäten der reinen Komponenten stark oder wenig sich unterscheiden. Sind sie fast gleich, so genügt naturgemäss schon ein geringes Abweichen von der Mischungsregel zur Ausbildung eines Maximums oder Minimums. Obgleich nun, wie schon erwähnt, bei den in der Literatur angegebenen Messungen sich fast immer die Viskosität von Gemischen kleiner ergibt, als nach der Mischungsregel, lassen sich doch auch leicht Gemische finden, bei denen die Viskosität grösser ist, als sich nach der Mischungsregel aus der Viskosität der Komponenten berechnen lässt, wenn man solche Gemische auswählt, bei denen der Dampfdruck kleiner ist als nach der Mischungsregel. Es erweist sich hierbei die im Anfang ausgesprochene Vermutung über den Zusammenhang zwischen Viskosität und Dampfdruck mit wenigen Ausnahmen als

richtig. Solche Gemische sind die von Pyridin—Essigsäure (Tabelle 8), Anilin—Essigsäure (Tabelle 7 und Fig. 5), Essigsäureanhydrid—Wasser (Tabelle 9 und Fig. 4) und schliesslich Chloroform—Aceton (Tabelle 11). Bei den ersten drei Gemischen ist wohl die Bildung einer chemischen Verbindung anzunehmen, bei den letzten nicht ausgeschlossen; wenigstens ist sie von verschiedenen Autoren angenommen, und man beobachtet auch beim Mischen eine erhebliche Wärmeabgabe. Ebenso ist bei dem



Essigsäureanhydrid - Wasser.
Fig. 4.



Essigsäure - Anilin.
Fig. 5.

Gemisch Schwefelkohlenstoff—Aceton (Tabelle 5 und Fig. 3), dessen Dampfdruck grösser ist, als nach der Mischungsregel sich ergibt, die Viskosität kleiner, als nach der Mischungsregel, und zeigt bei tieferer Temperatur ein Minimum. Abweichend verhält sich das Gemisch Pyridin—Wasser (Tabelle 10). Hier zeigt die Dampfdruckkurve ein Maximum und die Viskositätskurve auch. Hier ist jedoch durch die Arbeiten von Goldschmidt und Constam[1]) und Drude[2]) höchst wahrscheinlich gemacht, dass sich im flüssigen Zustande eine Verbindung bildet, die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2976 (1883).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 266 (1897).

jedoch im Dampfzustande fast ganz (wenigstens bis auf 96 %) zerfällt. Dieses Verhalten spiegelt sich also offenbar in den Viskositäts- und Dampfdruckkurven wieder. Über die Lage eines Maximums auf der Viskositätskurve ist zu bemerken, dass ein solches sich mit steigender Temperatur nach der Seite des Stoffs hin verschiebt, der die grössere Viskosität hat und schliesslich nach dieser Seite hin verschwindet. Diese Erscheinung wird verdeutlicht durch Fig. 2. Bei den Aceton-Chloroformgemischen zeigt die innere Reibung bei — 13° ein Maximum, dass sich mit steigender Temperatur verschiebt und schliesslich auf der Chloroformseite, die die grössere Viskosität hat, verschwindet. Die punktierte Linie in der Figur zeigt an, wie sich ungefähr mit steigender Temperatur das Maximum verschiebt. Das analoge Verhalten zeigen die Minima, die sich nach der Seite des Stoffs mit kleinerer Viskosität hin verschieben, wie Fig. 3 zeigt. Ein anderes Beispiel für diesen Fall sind die Benzol-Äthylenchloridgemische (Tabelle 6). Es scheint sich hier um eine ganz allgemeine Regel zu handeln, die auch für andere Eigenschaften gilt. So zeigt z. B. der Dichteverlauf der Pyridin-Wassergemische ein Maximum, das mit steigender Temperatur sich nach der Wasserseite hin verschiebt und dort schliesslich verschwindet. Die Dichte des Wassers — bei 0° etwa gleich der des Pyridins — ist, wie die Tabelle zeigt, bei 100° bedeutend grösser als die des Pyridins. Der Viskositätsverlauf für Pyridin-Wassergemische zeigt nun ein Maximum, das entsprechend der bei höhern Temperaturen grössern Viskosität des Pyridins sich etwa nach der Pyridinseite hin verschiebt, also nach der entgegengesetzten Seite wie das Maximum in den Kurven für den Dichteverlauf. Die Verschiebung eines Maximums (bzw. Minimums) ist um so deutlicher und stärker, je weniger, und um so schwächer, je mehr die maximale (bzw. minimale) Viskosität von der Mischungsregel abweicht. Während man den Fall der starken Verschiebung aus Fig. 2 und 3 erkennt, erhellt anderseits aus den Fig. 4 und 5, die die innere Reibung von Essigsäureanhydrid-Wassergemischen und Essigsäure-Anilingemischen wiedergeben, der Fall, wo gar keine oder doch nur eine sehr kleine Verschiebung des Maximums stattfindet. Das stark ausgebildete Maximum verschiebt sich in Fig. 4 nur sehr wenig mit der Temperatur, am meisten bei der höchsten Temperatur, wo das Abweichen von der Mischungsregel am kleinsten ist. In Fig. 5 ist eine Verschiebung kaum wahrnehmbar. Das gleiche Verhalten zeigen die andern Gemische mit stark ausgebildetem Maximum. Eine Verschiebung findet bei diesen immer nur bei höhern Temperaturen statt, wo das Maximum nicht mehr so stark ausgebildet ist.

Als weiteres Resultat ergibt sich aus den Messungen, dass der Temperaturkoeffizient der innern Reibung $\frac{d\eta}{dt}$, am grössten ist bei den Gemischen, deren innere Reibung am höchsten über dem nach der Mischungsregel berechneten Wert liegt, und am kleinsten für die Gemische, deren innere Reibung am meisten unter dem nach der Mischungsregel berechneten Reibung liegt. Mit andern Worten, die Viskosität eines binären Flüssigkeitsgemisches nähert sich mit steigender Temperatur mehr und mehr der nach der Mischungsregel berechneten Viskosität. Diese Erscheinung scheint gegen die Annahme der Additivität der Fluiditäten zu sprechen, die sich in vielen Fällen mit steigender Temperatur immer mehr entfernen von den nach der Mischungsregel berechneten Fluiditäten. Das zeigt sich z. B. an den von Bingham gegegebenen Fluiditätskurven, die aus den von Linebarger gemessenen Viskositäten berechnet sind. Bingham hat die Konzentration in Gewichtsprozenten angegeben, rechnet man sie in Molekülprozente um, so zeigt sich das Abweichen der Fluidität von der Mischungregel und besonders das Anwachsen dieser Abweichung mit der Temperatur. Hier sei auch noch folgende, aus der Erfahrung sich ergebende Tatsache registriert: Wenn für ein binäres Flüssigkeitsgemisch bei irgend einer Temperatur einige Viskositätswerte unter (bzw. über) den nach der Mischungsregel sich ergebenden Viskositäten liegen, so liegen alle bei beliebigen Temperaturen gemessenen Viskositäten unter (bzw. über) den nach der Mischungsregel berechneten Werten, im Grenzfalle werden sie gleich den letztern. Diese Erscheinung ist durch alle bisher in den Literatur angegebenen Messungen bestätigt und auch durch die hier neu gegebenen Untersuchungen wiederum erwiesen. Man muss nur die Konzentration in Molekülprozenten und nicht in Gewichtsprozenten angegeben. Thorpe und Rodger haben das Gemisch Chloroform-Äther untersucht und finden eine positiv-negative Kurve. Rechnet man jedoch die Konzentrationen in Molekülprozente um, so zeigt sich, dass auch dieses Gemisch nicht von der Gesetzmässigkeit abweicht, wie Tabelle 12 beweist.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, wenngleich nicht absolut erwiesen, dass in den Fällen, in denen sich ein Maximum der Viskosität findet, wir die Bildung einer chemischen Verbindung vor uns haben, denn wir finden ein Maximum z. B. immer, wenn wir eine Säure und eine Base zusammenbringen. In allen diesen Fällen haben wir beim Mischen eine erhebliche Wärmeentwicklung, und die sich bildende Verbindung müsste also mit steigender Temperatur entsprechend dissociieren, was

Tabelle 12.

Innere Reibung von Äther-Chloroformgemischen,
nach Messungen von Thorpe und Rodger umgerechnet in Molekül-Prozente.

Mol % Äther	η bei 0°		η bei 30°	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0	0·00700		0·00510	
30	0·00660	0·00572	0·00452	0·00418
60	0·00512	0·00446	0·00352	0·00330
70	0·00440	0·00406	0·00314	0·00300
80	0·00380	0·00364	0·00278	0·00270
90	0·00330	0·00324	0·00246	0·00242
100	0·00286		0·00214	

auch in der Reibungskurve dadurch zum Ausdruck kommt, dass das Maximum bei höherer Temperatur weniger ausgebildet ist, als bei niedriger, und sich bei manchen Gemischen ganz verliert. Es wäre jedoch falsch, aus der Lage des Maximums auf die Zusammensetzung der chemischen Verbindung zu schliessen, da die Lage sich mit der Temperatur verschiebt und abhängig ist von der Grösse der innern Reibung der beiden Komponenten. Aus diesem Grunde liegt auch häufig das Maximum einer Reibungskurve bei einer ganz andern Konzentration, als das Minimum der entsprechenden Dampfdruckkurve. Dies zeigt sich aus den in Tabelle 8 gegebenen Messungen für die Dampfdrucke von Essigsäure-Pyridingemischen (nach Zawidzki loc. cit.) Das Minimum liegt etwa bei 50 Mol-Prozenten, während Tabelle 8 das Maximum der Reibungskurve, das sich wenig mit der Temperatur verschiebt, bei 82 bis 83 Mol-Prozenten Essigsäure liegt. Man könnte nun, die obige Schlussweise weiter ausspinnend, sagen, dass in den Fällen, wo die Reibungskurve unter der aus der Mischungsregel berechneten Kurve verläuft, es sich um eine Dissociation beim Mischen der Komponenten handelt. Mit wachsender Temperatur dissociieren die reinen Komponenten immer mehr in einzelne Moleküle, und die Änderung des Molekularzustandes beim Mischen ist nicht mehr so gross, die Reibungskurve nähert sich mehr der geraden Linie. Es wäre also die innere Reibung umso grösser, je grösser der Associationsgrad ist (eine chemische Verbindung kann auch als Association in bestimmtem Molekülverhältnis aufgefasst werden) und nähme mit zunehmender Dissociation ab. Dies würde im Einklang stehen mit dem Verlauf der Dampfdruckkurven binärer Gemische, die bei Bildung einer Verbindung (Association) unter den nach der Mischungsregel berechneten Kurven verlaufen, und bei Eintreten einer Dissociation über denselben. Wenngleich die

Berechtigung dieser Schlussweise keineswegs als sicher bewiesen angesehen werden kann, so ist doch nicht von der Hand zu weisen, dass sie eine nicht zu unterschätzende Unterstützung in der bisher gemachten Erfahrung gewinnt.

Beim Mischen von gleichen molaren Mengen Essigsäureanhydrid und Wasser bildet sich nun bekanntlich Essigsäure. Es wäre also nach den obigen Ausführungen zu erwarten, dass diese Reaktion in der Reibungskurve dadurch zum Ausdruck kommt, dass die Reibungskurve für die Essigsäureanhydrid-Wasser-Gemische bei gleicher Konzentration beider Komponenten ein Maximum zeigt. In der Tat ist die innere Reibung der Essigsäure stets grösser als die von Wasser und auch grösser als die von Essigsäureanhydrid. Wie jedoch Figur 4 zeigt, hat die Reibungskurve bei dieser Konzentration kein Maximum. Der Effekt der Essigsäurebildung, der in der Reibungskurve durch ein Maximum der Viskosität zum Ausdruck kommen sollte, wird ganz verdeckt durch eine andere Reaktion zwischen Essigsäure und Wasser, die ein ganz ausserordentlich starkes Ansteigen der innern Reibung verursacht.

Aus den Reibungswerten ergibt sich übrigens, dass das benutzte Anhydrid etwa zwei Prozent Wasser enthalten hat. Noch eine andere Erscheinung zeigte sich bei der Untersuchung dieses Gemisches. Wenn man die Gemische von Anhydrid und Wasser herstellt, so mischen sich diese beiden Komponenten zunächst nicht, erst nach einigen Stunden tritt bei Zimmertemperatur Mischung ein. Bestimmt man alsdann die innere Reibung, so ergeben sich bei den Gemischen mit 40 bis 70 Molekül-Prozenten Wasser Werte, die in Figur 4 durch die untere punktierte Kurve angedeutet sind. Wenn man nach einiger Zeit wiederum Messung macht, so ergeben sich die durch die obere punktierte Kurve angegebenen Werte, und erst nach Verlauf von mehr als 24 Stunden findet man die ausgezogene Kurve und keine Änderung mehr. Diese Erscheinung rührt her von der langsam verlaufenden Reaktion zwischen Anhydrid und Wasser. Die Mischungslücke zwischen diesen beiden Komponenten verschwindet schon bei Zusatz von wenig Essigsäure, ohne dass alsdann bei völliger Mischbarkeit die Reaktion schon zu Ende gegangen wäre. Dass es möglich war, die punktierten Kurvenstücke aufzunehmen, rührt, abgesehen davon, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eine recht kleine ist, davon her, dass die Gemische kurz nacheinander hergestellt, alle bei der gleichen Temperatur aufbewahrt und schliesslich kurz nacheinander gemessen wurden. Dass es sich um die Reaktion zwischen Anhydrid und Wasser handelt, wurde

dadurch festgestellt, dass aus Essigsäure und Wasser hergestellte Gemische sofort die auf der ausgezogenen Kurve liegenden Viskositäten unveränderlich mit der Zeit besassen. Man könnte hier die innere Reibung zur Bestimmung der Reaktionsordnung verwenden, wenn nicht die vor Bildung von etwas Essigsäure vorhandene Mischungslücke zwischen Anhydrid und Wasser ein Messen der Reibung bei Beginn der Reaktion verhinderte und ausserdem die umgesetzten Mengen abhängig von der Grösse der Berührungsfläche machte.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass in allen den Fällen, wo sich ein starkes Abweichen der Viskosität von der Mischungsregel findet, auch die Dichte in demselben Sinne von der Mischungsregel abweicht, doch trifft dies nicht mehr bei kleinen Abweichungen der Viskosität zu.

Im Eingang der Arbeit wurde schon kurz darauf hingewiesen, dass wahrscheinlich Beziehungen zwischen Viskosität und Dampfdruck bestehen. Ein Vergleich der vorliegend untersuchten Viskositäten von Flüssigkeitsgemischen mit den Zawidzkischen Dampfdruckkurven für die gleichen Gemische zeigt nun, dass offenbar eine Beziehung nach Art der zu Beginn der Arbeit gemachten Ausführungen vorhanden ist. Um dies zu zeigen, sind in den Tabellen 5a, 8a und 11a die von v. Zawidzki gemessenen Totaldampfdrucke wiedergegeben für die Gemische von Aceton—Schwefelkohlenstoff bei 35·17°, Essigsäure—Pyridin bei 80·05° und Aceton—Chloroform bei 35·17°, für die in den Tabellen 5, 8 und 11 die Viskositäten angegeben sind. Es zeigt sich, wenn die Viskositäten kleiner sind, als man nach der Mischungsregel aus den Viskositäten der Komponenten berechnet, dass dann bei diesen Gemischen die Dampfdrucke grösser sind und umgekehrt. Das Gleiche gilt für die Gemische von Äthyläther—Aceton, deren Dampfdrucke von E. H. J. Cunaeus[1]), J. K. Haywood[2]) und J. Ryland[3]) gemessen sind. Ferner stimmt hiermit überein, dass die Zawidzkische Dampfdruckkurve für Benzol—Tetrachlorkohlenstoffgemische nach der Mischungsregel verläuft und die von Linebarger gemessene Reibungskurve ebenfalls. Die von mir nur für eine Konzentration von 50 Mol.-% Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei andern Temperaturen gemessene Reibung ergab das gleiche Resultat. Weiter stimmt hiermit überein, dass in den meisten Fällen die Dampfdrucke von binären Gemischen etwas grösser sind, als man nach der Mischungsregel berechnet, während die Viskositäten binärer

[1]) Diss. Amsterdam 1900.
[2]) Journ. physic. Chemistry **3**, 317 (1899).
[3]) Amer. chem. Journ. **22**, 384 (1899).

Gemische für gewöhnlich etwas kleiner sind, als sich aus den Viskositäten der reinen Komponenten nach der Mischungsregel berechnet. Die Viskositäten der Gemische von Benzol—Äthylenchlorid liegen bei 50° noch ein wenig unter den nach der Mischungsregel berechneten Viskositäten, während die Dampfdruckkurve dieser Gemische nach v. Zawidzki bereits geradlinig verläuft, jedoch sind die Abweichungen, die bei 0° sogar noch ein Minimum in der Viskositätskurve verursachen, bei 50° nur noch sehr klein. Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass diese in vielen Fällen sich ergebende qualitative Regelmässigkeit zwischen Dampfdruck und Viskositätsverlauf von binären Flüssigkeitsgemischen keineswegs eine quantitative ist, wie die kürzlich von Findlay gegebenen Messungen von Viskositäten binärer Flüssigkeitsgemische bei ihrem Siedepunkt zeigen. Während die Dampfdruckkurven beim Siedepunkt natürlich einfach horizontale Geraden sind, parallel zur Konzentrationsachse, zeigen die Viskositätskurven einen mehr oder weniger komplizierten Verlauf.

Wir haben im vorhergehenden gezeigt, wie weit sich bei den vorliegenden Versuchsdaten eine Verwandtschaft zwischen der Viskosität und dem Dampfdruck bei Flüssigkeitsgemischen feststellen lässt und wollen nun im folgenden dazu übergehen, zu untersuchen, was sich bei reinen Stoffen über die gleiche Frage sagen lässt. Zu diesem Zwecke sind die aus der Literatur bisher zugänglichen Daten in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Tabelle ist in zwei Teile: a) für Stoffe mit normalem Molekulargewicht und b) für associierte Stoffe, getrennt. Es sind die Zahlen für 36 Stoffe angegeben. Die Grundlagen für die Tabelle 13 sind den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. In der ersten Kolumne sind die Formeln der nebenstehenden Stoffe angegeben, in der zweiten das Molekularvolumen, in der dritten der Dampfdruck bei 20°, in der vierten die Viskosität bei 20°, in der fünften und sechsten die Differentialquotienten von Dampfdruck und Viskosität nach der Temperatur bei 20° und in der siebenten die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck. Die Stoffe sind nach wachsendem Dampfdruck angeordnet.

Man sieht, dass in dem ersten Teil der Tabelle die Zahlen für die Viskositäten ziemlich regelmässig fallen. Die gewählte Anordnung nach steigendem Dampfdruck ist also im allgemeinen eine Anordnung nach fallender Viskosität. Je grösser der Dampfdruck eines Stoffs mit normalem Molekulargewicht ist, desto kleiner ist seine Viskosität. Einige Stoffe fallen aus der Regelmässigkeit etwas heraus, im ganzen sieben, und von diesen am stärksten Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, auch Äthyljodid. Es sind

Tabelle 13.

a) Stoffe mit normalem Molekulargewicht.

Stoff	Formel	Molekularvolumen	p Dampfdruck bei 20°	$\eta . 10^3$ Viskosität. 10^3 b. 20°	$\frac{dp}{dt}$ bei 20°	$\frac{d\eta}{dt} . 10^3$ b. 20°	Siedetemperatur. Grad
1. Anilin	$C_6H_5NH_2$	90·2	0·5	4·467	< 0·15	0·3	184
2. Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	86·3	10·0	1·716	0·65	0·255	131
3. *n*-Oktan	C_8H_{18}	163	11·0	0·538	0·90	0·070	124
4. Toluol	$C_6H_5CH_3$	104	17·0	0·586	1·30	0·070	110
5. Methylbutyrat	$C_3H_7COOCH_3$	100	24·6	0·580	1·50	0·143	102
6. Propylacetat	$C_3H_7OOCH_3$	114·6	25·1	0·575	1·50	0·090	102
7. Äthylpropionat	$C_2H_5OOCC_2H_5$	118·7	27·8	0·532	1·45	0·125	134
8. *n*-Heptan	C_7H_{16}	141	35	0·411	2·0	0·040	97
9. Methyl-*i*-butyrat	$C_3H_7OOCH_3$	113	38·9	0·517	2·2	0·090	93
10. Propylformiat	C_3H_7OOCH	97·9	64	0·510	3·5	0·118	—
11. Methylpropionat	$CH_3OOCC_2H_5$	98	66	0·461	3·5	0·098	79·5
12. Äthylacetat	$C_2H_5OOCCH_3$	97·7	72·8	0·450	4·0	0·097	77
13. Benzol	C_6H_6	88·7	75·5	0·649	4·2	0·180	80·4
14. Chlorkohlenstoff	CCl_4	94·6	90·0	0·969	5·0	0·145	76·7
15. Äthyljodid	C_2H_5J	79·6	110	0·583	5·0	0·0585	72
16. *n*-Hexan	C_6H_{14}	130·4	120	0·320	5·0	0·0340	71·5
17. Chloroform	$CHCl_3$	78·7	165	0·564	6·3	0·0560	61·2
18. Methylacetat	CH_3COOCH_3	77·9	169·8	0·384	7·5	0·0740	56·3
19. Schwefelkohlenstoff	CS_2	60·3	298	0·367	12·3	0·040	46·2
20. Äthylbromid	C_2H_5Br	75·5	387	0·312	15·0	0·044	38·4
21. *n*-Pentan	C_5H_{12}	114·2	420	0·238	17·0	0·025	37
22. Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	101·4	434	0·235	17·5	0·021	35

b) Associierte Stoffe.

Stoff	Formel	Molekularvolumen	p Dampfdruck bei 20°	$\eta . 10^3$ Viskosität. 10^3 b. 20°	$\frac{dp}{dt}$ bei 20°	$\frac{d\eta}{dt} . 10^3$ b. 20°	Siedetemperatur. Grad
23. Heptylsäure	$C_6H_{13}COOH$	139·8	1·2	4·356	< —	—	184
24. *i*-Buttersäure	C_3H_7COOH	95·6	1·5	1·320	0·15	0·190	137
25. Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$	107·3	2·8	4·340	0·15	0·150	137
26. Propionsäure	C_2H_5COOH	74·8	3·0	1·130	0·15	0·148	140
27. *n*-Butylalkohol	C_4H_9OH	90·3	4·6	2·947	0·25	0·600	117
28. *i*-Butylalkohol	C_4H_9OH	92·6	8·8	3·906	0·70	0·130	109
29. Essigsäure	CH_3COOH	57·1	11·5	1·219	0·90	0·253	118
30. Propylalkohol	C_3H_7OH	74·6	15·0	2·260	1·20	0·540	98
31. Wasser	H_2O	18	17·5	1·010	1·00	0·244	100
32. Ameisensäure	$HCOOH$	37·7	31·0	1·780	2·00	0·400	100·6
33. Äthylalkohol	C_2H_5OH	58·2	44	1·190	2·5	0·250	78·4
34. Methylalkohol	CH_3OH	40	89·0	0·591	4·3	0·090	66·0
35. Aceton	CH_3OCH_3	73·4	183	0·326	7·0	0·028	56·5
36. Methylformiat	CH_3OOCH	60·7	476·4	0·346	20·5	0·0335	32·2

dies Stoffe, die im Verhältnis zu ihrem recht hohen Molekulargewicht ein auffallend kleines Volumen haben, also Stoffe mit sehr grosser Dichte.

Auch schon bei den Flüssigkeitsgemischen zeigte sich, dass ein gewisser Parallelismus zwischen Dichte und innerer Reibung bestand. Anderseits trifft bei den Kohlenwasserstoffen *n*-Oktan und *n*-Pentan das Gegenteil zu, sie haben ein auffallend grosses Molekularvolumen. Im übrigen ist (wie auch schon bei den Flüssigkeitsgemischen sich nur ein geringer Zusammenhang zwischen Reibung und Dichte ergab) ein Zusammenhang mit dem der Dichte umgekehrt proportionalen Molekularvolumen nicht zu erkennen. Während die Differentialquotienten der Dampfdrucke nach der Temperatur dieselbe Aufeinanderfolge zeigen, wie die Dampfdrucke selber, zeigt sich, dass die Differentialquotienten der Viskosität überall da abweichen, wo die Viskositäten abweichen, und zwar im gleichen Sinne, woraus auf ein gewisses Bestreben zu schliessen ist, die erwähnten Abweichungen der Viskositäten bei steigender Temperatur auszugleichen. Aus der letzten Kolumne ergibt sich schliesslich noch, dass auch die Siedepunkte einen gewissen Parallelismus mit Viskosität und Dampfdruck zeigen.

Aus dem zweiten Teil der Tabelle für associierte Stoffe zeigt sich nun, dass die im ersten Teil recht auffällig hervortretende Verwandtschaft zwischen Viskosität und Dampfdruck bei diesen Stoffen fast ganz fehlte. Wenngleich auch hier im allgemeinen ein Abfallen der Zahlen für die Viskositäten sich findet, gibt es doch so erhebliche Ausnahmen, dass von einer wirklichen Regelmässigkeit hier nicht mehr gesprochen werden kann, und es liegt wohl nahe, in der Association den Grund für das Fehlen der Regelmässigkeit zu suchen. Die Stoffe sind sowohl in flüssiger, wie in gasförmiger Phase associiert, und hierdurch wird sowohl der Dampfdruck, als auch die Viskosität beeinflusst. Da man nun aus dem Associationsgrad einer Flüssigkeit nicht auf den Associationsgrad des Dampfs über der Flüssigkeit schliessen kann (Essigsäure ist z. B. in der Dampfphase weitgehender associiert, als die meisten andern Substanzen, während wohl im flüssigen Zustande das Wasser am stärksten associiert ist), so wird die Wirkung der Association auf den Dampfdruck auch eine andere sein, wie auf die Viskosität, und je nachdem diese Wirkung mehr oder weniger verschieden ist, finden wir, dass die für Stoffe mit normalem Molekulargewicht zwischen Dampfdruck und Viskosität gefundene Regelmässigkeit bei associierten Stoffen mehr oder weniger verloren gegangen ist.

In Fig. 6 sind für zehn verschiedene Stoffe zu den Dampfdrucken als Ordinaten, die entsprechenden Viskositäten als Abszissen aufgetragen Längs einer solchen Kurve sind die Temperaturen veränderlich, die Kurven sind Projektionen von Raumkurven, deren dritte Achse die Tem-

peratur ist. Von den zehn Stoffen sind nun sechs, und zwar: Äthylacetat (Kurve 1), Propylformiat (Kurve 2), Schwefelkohlenstoff (Kurve 4), Benzol (Kurve 5), Chloroform (Kurve 6) und Tetrachlorkohlenstoff (Kurve 9), nicht associiert, wie sich aus den Eötvösschen Konstanten ergibt, während die vier Stoffe Wasser (Kurve 3), Essigsäure (Kurve 7), Äthylalkohol (Kurve 8), Ameisensäure (Kurve 10) stark associiert sind.

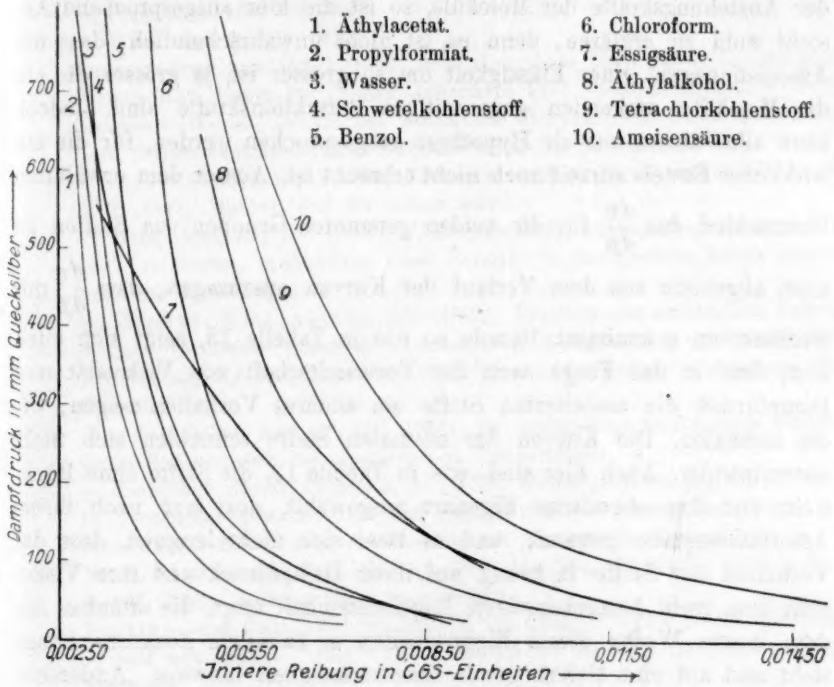


Fig. 6.

Dieser Unterschied der beiden Gruppen von Stoffen kommt nun auch in den p—η-Kurven der Fig. 6 zum Ausdruck. Es zeigt sich, dass die Kurven für die erstgenannte Gruppe von nicht associierten Stoffen einen steilern Verlauf haben, als die Kurven für die zweite Gruppe associierter Stoffe; die Kurven der ersten Gruppe werden daher von den Kurven der zweiten Gruppe geschnitten. Bei gleichem Dampfdruck und gleicher Viskosität ist $\frac{d\eta}{dp}$ absolut genommen für associierte Stoffe grösser, als für nicht associierte. Bei gleicher Zunahme des Dampfdrucks ist also bei associierten Stoffen die Abnahme der Viskosität eine grössere, als bei Stoffen mit normalem Molekulargewicht. Hiernach scheint es also, dass mit einem Abnehmen des Associationsgrads eine Abnahme

der innern Reibung verknüpft ist. In der Literatur findet man häufig die gegenteilige Ansicht. Für die hier ausgesprochene Anschauung spricht übrigens auch die Tatsache, dass die Viskosität des Wassers mit wachsendem Druck zunächst abnimmt, und es ist bekannt, dass bei Drucksteigerung auch der Associationsgrad des Wassers abnimmt. Wenn man davon ausgeht, dass die innere Reibung parallel geht mit der Grösse der Anziehungskräfte der Moleküle, so ist die hier ausgesprochene Ansicht wohl zu erklären, denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Associationsgrad einer Flüssigkeit um so grösser ist, je grösser die auf die Moleküle wirkenden gegenseitigen Attraktionskräfte sind. Jedoch kann alles dieses nur als Hypothese ausgesprochen werden, für die ein wirklicher Beweis zurzeit noch nicht erbracht ist. Ausser dem erwähnten Unterschied des $\frac{d\eta}{dp}$ für die beiden genannten Gruppen von Stoffen ist noch allgemein aus dem Verlauf der Kurven auszusagen, dass $\frac{d\eta}{dp}$ mit wachsendem η zunimmt. Gerade so wie in Tabelle 13, zeigt sich auch hier, dass in der Frage nach der Verwandtschaft von Viskosität und Dampfdruck die associierten Stoffe ein anderes Verhalten zeigen, wie die normalen. Die Kurven der normalen Stoffe schneiden sich nicht untereinander. Auch hier sind, wie in Tabelle 13, die Stoffe ohne Rücksicht auf ihre chemische Eigenart ausgewählt, dort nur nach ihrem Associationsgrade getrennt, und es lässt sich nicht leugnen, dass das Verhalten der Stoffe in bezug auf ihren Dampfdruck und ihre Viskosität eine recht bemerkenswerte Regelmässigkeit zeigt, die offenbar mit dem innern Wesen dieser Eigenschaften in kausalem Zusammenhange steht und auf eine tieferliegende Gesetzmässigkeit hinweist. Anderseits muss man sagen, wenngleich bei den Stoffen, die von der Regelmässigkeit abweichen, sich zeigen lässt, dass sie auch in andern Eigenschaften ein abnormes Verhalten aufweisen, sich aus diesen Abweichungen doch ergibt, dass zur quantitativen Formulierung der Beziehungen zwischen Dampfdruck und Viskosität von Flüssigkeiten das bisher vorliegende experimentelle Material durchaus nicht genügt.

Literaturverzeichnis der Arbeiten über innere Reibung von Lösungen und Flüssigkeitsgemischen[1]).

1. Poiseuille, Compt. rend. **15**, 1167 (1842). Mém. de l'Inst. de Paris 1846. Jahresberichte der Chemie 139 (1847/48). Gemische Alkohol-Wasser, wässerige

[1]) Die Arbeiten sind nach ihrer zeitlichen Reihenfolge mit kurzer Inhaltsangabe geordnet. Da, wo von demselben Autor mehrere Arbeiten erschienen sind,

verdünnte Lösungen von Salzen, Säuren, Basen, in den im Tierkörper vorkommenden Konzentrationen, Nahrungsmittel (Tee, Kaffee, Wein usw.).

2. Wiedemann, Pogg. Ann. **99**, 221 (1856).
3. Graham, Lieb. Ann. **120**, 90 (1861). Jahresberichte der Chemie 33 (1861). Phil. Trans. **151**, 273 (1861). Wässerige Lösungen von Alkoholen, Säuren und einigen andern Stoffen.
4. Grotrian, Pogg. Ann. **157**, 130 (1876). Leitvermögen und innere Reibung.
5. — Pogg. Ann. **160**, 238 (1877).
6. — Wied. Ann. **8**, 529 (1879).
7. Sprung, Pogg. Ann. **159**, 1 (1876). Ann. phys. chem. **159** 1 (1876). Salzlösungen.
8. Wijkander, Lunds Phy. Sellsk. Jubelskrift 1878. Beibl. d. Phys. **3**, 8 (1879). Essigsäure-Wasser, Benzin mit Anilin und Äthylalkohol, Äther mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol zwischen 6 und 60°.
9. Slotte, Wied. Ann. **14**, 13 (1881). Lösungen von $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2CrO_4$, $MgCrO_4$ und der sauren Salze.
10. — Wied. Ann. **20**, 258 (1883). Abhängigkeit der Reibung von Konzentration und Temperatur, Aufstellung einer Formel. In der zweiten Arbeit stöchiometrische Beziehungen.
11. C. Stephan, Wied. Ann. **17**, 673 (1883). Fluidität und elektrisches Leitvermögen. Verdünnte Lösungen verschiedener Konzentration von *NaCl*, *KCl*, *LiCl*, *NaJ*, *KJ* und Gemischen von Wasser und Alkohol. Aufstellung einer Formel.
12. Wagner, Wied. Ann. **18**, 259 (1883). 29 verschiedene Salzlösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.
13. — Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 30 (1890). Wässerige Lösungen von 45 Salzen in 1-normaler Konzentration und verdünnter, Anwendung der Formel von Arrhenius. Stöchiometrische Beziehungen. Einfluss der Dissociation.
14. W. H. Stables und R. E. Wilson, Phil. Mag. **15**, 406 (1883). Beibl. d. Phys. **6**, 884 (1883). Reibung einer Saponinlösung.
15. Pagliani und Battelli, Atti della R. Ac. della Sc. di Torino **20**, 607 (1885). Wasser mit Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol bei zwei verschiedenen Temperaturen.
16. Noack, Wied. Ann. **27**, 289 (1886). Alkohol-Wasser-, Essigsäure-Wassergemische. Einfluss der Temperatur.
17. — Wied. Ann. **28**, 666 (1886).
18. Traube: Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 871, 1673, 1679 (1886). Wässerige Lösungen von Alkoholen und Säuren bei verschiedenen Temperaturen.
19. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 285 (1887). Aufstellung einer Formel. Lösungen von Nichtelektrolyten sowie Gemischen von beiden.
20. — Phil. Mag. [5] **28**, 39 (1889).
21. — Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487 (1892). Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und innerer Reibung von Lösungen.
22. R. Reyher, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 744 (1888). Beibl. d. Phys. **13**,

sind die spätern Arbeiten gleich dort mit angegeben, wo die zeitlich erste angeordnet werden musste. Jede Nummer bezieht sich auf eine besondere Arbeit. Die Literaturangaben ohne besondere Nummern beziehen sich auf die Stellen, wo Referate oder Übersetzungen der betreffenden Arbeit zu finden sind.

785 (1889). Eine grosse Anzahl wässeriger Lösungen meist organischer Salze, $^1/_2$- bis $^1/_8$-normal. Prüfung der Formel von Arrhenius.

23. D'Arcy, Phil. Mag. **28**, 221 (1889). Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 589 (1889). Beibl. d. Phys. **14**, 247 (1890). $CaCl_2$ in Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser. Chromalaunlösung in grünem und violettem Zustand. Bestimmung von Hydratbildung.
24. — Journ. Chem. Soc. 69_{II} (1896). Lösungen von Natriumsulfat.
25. Brückner, Wied. Ann. **42**, 287 (1891). Wässerige Lösungen anorganischer Salze und deren Gemische. Abhängigkeit der Reibung von der Konzentration.
26. Mützel, Wied. Ann. **43**, 43 (1891). Wässerige anorganische Salzlösungen und deren Gemische. Beziehungen der Reibungen zum Molekulargewicht und theoretische Betrachtung.
27. C. Montemartini, Atti della R. Ac. della Sc. di Torino **28**, 378 (1892/93). Beibl. d. Phys. **18**, 438 (1894). Beziehungen zwischen innerer Reibung und Kristallwasser von Salzen.
28. C. Lauenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 417 (1892). Wässerige Lösungen von *Na*-Salzen organischer Säuren.
29. M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. [2] **102**, 1136 (1893). Jod in Schwefelkohlenstoff; Jodkalium, Calciumchlorid und Ammoniumnitrat in Äthylalkohol.
30. V. Monti, Il Nuovo Cimento **35**, 75 (1894). Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 563 (1894). Glycerin-Wassergemische und Lösungen anorganischer Salze in diesen in verschiedenen Konzentrationen. Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit.
31. G. Jäger, Wien. Ber. **103**, 251 (1894). } Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 186
32. — Wien. Ber. **104**, 408 (1895). } (1895). Beibl. d. Phys. **20**, 12 (1896). Reibung und elektr. Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizient für wässerige Lösungen.
33. B. E. Moore, Phys. Rev. **3**, 321 (1896). Beibl. d. Phys. **20**, 342 (1896). Salzlösungen; Abhängigkeit der Reibung von Konzentration und Temperatur. Stöchiometrische Beziehungen. Die Formel von Arrhenius und Beziehungen zur elektr. Leitfähigkeit.
34. Linebarger, Am. Journ. of Science [4] **2**, 340 (1896). Zeitschr. f. phys. Chemie **22**, 137 (1897). Beibl. d. Phys. **21**, 946 (1897). Reibung der Gemische: Benzol mit Äther, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Nitrobenzol und Chloroform; ferner Toluol mit Äthylacetat, Äthylbenzoat, Schwefelkohlenstoff, Terpentin; ferner Äthylacetat mit Schwefelkohlenstoff, Äthyljodid und Nitrobenzol. Alle nur bei 25°.
35. A. E. Dunstan und Ferd. B. Thole, Journ. of the Chem. Soc. [4] 561 (1896).
36. H. Hartley, N. G. Thomas und M. P. Appelbey, Journ. of the Chem. Soc. [4] 538 (1893). Viskosität, Leitfähigkeit, Dichte und Oberflächenspannung von Pyridin-Wassergemischen bei 0 und 25°.
37. Thorpe und Rodger, Journ. of the Chem. Soc. **71**, 360 (1897). Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 378 (1897). Tetrachlorkohlenstoff-Benzol, Schwefelkohlenstoff mit Äther und Chloroform.
38. A. Kanitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 336 (1897), versucht den Nachweis der logarithmischen Additivität. Untersucht wässerige Lösungen von Ammoniak, Ammoniumchlorid und -sulfat, Kalilauge, Kaliumcarbonat und -sulfat, Natriumcarbonat, Ferrichlorid, Essigsäure.

39. H. Trey, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 424 (1897). Wässerige und alkoholische Lösungen von Glykose-Anhydrid und Hydrat.
40. B. Dorn und E. Vollmer, Wied. Ann. **60**, 468 (1897). Wässerige Salzsäure und Lithiumchlorid bei + 15 und — 80°.
41. C. Schall und W. van Rijn, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 329 (1897). Einfluss von Zusatz von Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Wasser auf die innere Reibung von Glycerin. Beziehung zwischen Zähigkeits- und Gefrierpunktserniedrigung.
42. G. Lussana und M. Cinelli, Atti della R. Ac. d. Fisicritici Sec. IV, Vol. XI, Siena 1897. Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 739 (1898). Innere Reibung und elektrolytische Reibung von $CuSO_4$-Lösungen. Änderung der Reibung beim Stromdurchgang durch den Elektrolyten. Verzögerung, wenn Strom- und Ausflussrichtung entgegengesetzt, und im umgekehrten Fall Beschleunigung der Ausflussgeschwindigkeit.
43. Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 536 (1898). Theoretische Beobachtung über innere Reibung und elektrolytische Leitfähigkeit.
44. R. Dennhardt, Diss. Erlangen 1899. Wied. Ann. **67**, 325 (1899). Fluidität und Leitfähigkeit wässeriger und alkoholischer Lösungen anorganischer Salze sowie von Ölsäure und deren Alkalisalzen.
45. C. Schall, Z. f. physik. Chemie **29**, 423 (1899). Gemische von Thymol mit Amylpropionat. Äthylvalerat und Äthylacetat.
46. J. Barnes, Trans. Nova Scot. Inst. Sc. **10**, 113 (1899/1900). Beibl. d. Phys. **24**, 750 (1900). Zähigkeit von Gemischen von Salzlösungen und Berechnung derselben bei bekanntem Dissociationsgrad.
47. — Chem. News **85**, 4 (1902). Beibl. d. Phys. **26**, 852 (1904).
48. — Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 376 (1904). Erweiterung einer Formel von Mc Gregor auf Gemische und Prüfung derselben an Messungen anderer Autoren.
49. Buchböck, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 244 (1900). Beziehungen zwischen Reibung und Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen.
50. R. Hosking, Phil. Mag. [4] **49**, 274 (1900). Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 760 (1900). Natriumchloridlösungen und Rohrzuckerlösungen zwischen 0 und 90°.
51. — Phil. Mag. [6] **7**, 469 (1904). Lithiumchloridlösungen zwischen 0 und — 8°.
52. P. Massoulier, Compt. rend. **130**, 773 (1900). Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 104 (1900). Elektrolytisches Leitvermögen und innere Reibung von $^1/_{40}$-norm. $CuSO_4$ bei 0° und $^1/_{15}$-norm. bei 15° unter Zusatz von verschiedenen Mengen Glycerin.
53. E. Ferrero, Nuovo Cimento [5] **1**, 285—587 (1901). Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 502 (1901). Reibung von Chromalaunlösungen in dem Temperaturgebiet, wo die Farbe von Violett in Grün übergeht.
54. J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 399 (1901). Innere Reibung von binären und ternären Gemischen organischer Stoffe mit Wasser in dem Temperaturgebiet, in dem eine Mischungslücke auftritt.
55. J. Mühlenbein, Dissertation, Köthen 1901. Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 380 (1904). Innere Reibung von Lösungen von Nichtelektrolyten besonders in Benzol, Alkoholen und Chloroform.
56. Th. R. Lyle und R. Hosking, Phil. Mag. **3**, 487 (1902). Beibl. d. Phys. **26**,

853 (1902). Temperaturkoeffizient der elektrolytischen Leitfähigkeit und Viskosität von verschieden konzentrierten Natriumchloridlösungen.

57. Sackur, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 672 (1902). Innere Reibung und Leitfähigkeit von Caseïnlösungen.

58. Lees, Phil. Mag. [6] **1**, 123 (1901). Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 379 (1902). Aufstellung einer Formel.

59. P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 78 (1903). Gelatinelösungen mit und ohne Salzzusätzen; benutzt die Reibung zur Bestimmung der Erstarrungsgeschwindigkeit.

60. Rudorf, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 257 (1903). Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung von Lösungen.

61. — Z. f. Elektroch. **10**, 473 (1904). Erörterungen seiner frühern Arbeiten im Anschluss an die Arbeiten von Fawsitt (Nr. 69 des Verzeichnisses).

62. F. Oertel, Diss. Breslau 1903. Beibl. d. Phys. **27**, 1039 (1903). Sehr verdünnte wässerige Lösungen (bis $^1/_{250}$-normal). Bestimmung der Reibung mit Hilfe der in einer bestimmten Zeit ausgeflossenen Mengen.

63. H. Garret, Diss. Heidelberg 1903. Beibl. d. Phys. **28**, 349 (1904). Kolloidale Lösungen von Eiweiss, Leim, Kieselsäure usw. Bestimmung mit schwingenden Scheiben und mit Kapillaren.

64. O. Scarpa, Nuovo Cimento **5**, 277 (1903). Phenol-Wassergemische in Nähe der Entmischungstemperatur.

65. — Journ. Chim. Phys. **2**, 447 (1904). Beibl. d. Phys. **29**, 375 (1905). Phenol-Wassergemische zwischen 67 und 85°. Wahrscheinlichkeit der Existenz eines Hydrats bei etwa 45% Phenol.

66. G. Haffner, Diss. Erlangen 1903. Beibl. d. Phys. **28**, 952 (1904). Lösungen anorganischer Salze in Alkohol und Alkohol-Wassergemischen. Prüfung der Formel von Arrhenius.

67. C. Schall, Physik. Zeitschr. **3**, 62 (1903). Gefrierpunktserniedrigung und innere Reibung von Lösungen organischer Stoffe.

68. — Physik. Zeitschr. **7**, 645 (1906). Unterkühlte Lösungen von 35 Stoffen in Thymol.

69. E. Fawsitt: Phil. Mag. [3] **6**, 487 (1903). Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 585 (1904). Wässerige Lösungen von Amiden. Beziehungen zur elektrolytischen Leitfähigkeit.

70. — Journ. Chem. Soc. [4] 1004 (1898). Beibl. d. Phys. **33**, 266 (1909). Wässerige und alkoholische kolloidale Wolframsäure, Albumen, Hämoglobin und Gelatine bei 25°.

71. Wagner und Mühlenbein, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 867 (1903). Eine grosse Anzahl von $^1/_2$- bis $^1/_8$-normalen wässerigen Lösungen von Chloriden, Sulfaten, Nitraten, ferner sechs Lösungen organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln.

72. A. E. Dunstan, Journ. Chem. Soc. **85**, 817 (1904). Alkohol mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äthylmerkaptan, Aceton, ferner Äthylacetat-Benzol, Essigsäure-Wasser, Alkohol-Wasser, Benzaldehyd-Alkohol.

73. — Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 590 (1904). Organische Flüssigkeitsgemische. Stöchiometrische Beziehungen.

74. — Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 732 (1905). Journ. Chem. Soc. **87**$_{\text{I}}$, 11 (1905). Beibl. d. Phys. **29**, 374 (1905). Mischungen von Alkoholen und einigen Säuren

mit Wasser und Benzol. Erklärungsversuch für das Auftreten der Maxima und Minima der Viskosität.

75. — Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 370 (1906). Beziehungen der Viskosität zum Molekulargewicht.

76. Hechler, Ann. d. Physik [4] **15**, 157 (1904). Konzentrierte wässerige Lösungen von $CaCl_2$, $NaCl$, NaJ, $KCNS$ und Gemischen dieser untereinander und mit andern Salzen zwischen 0 und $-20°$. Beziehungen von Leitfähigkeit und Fluidität.

77. W. Taylor, Edinb. Proc. **25**, 227 (1904). Beibl. d. Phys. **29**, 7 (1905). Über „negative" innere Reibung. Theoretische Abhandlung.

78. — und C. Romcken, Edinb. Proc. **25**, 231 (1904). Wässerige Lösungen von Chloriden, Bromiden, Jodiden zwischen 0 und 45°. Elektrolytische Leitfähigkeit bei 0°.

79. — — Edinb. Proc. 75_{II}, Nr. 15 (1906). Beibl. d. Phys. **30**, 679 (1906). Wässerige Lösungen einiger Salze. „Negative" Reibung.

80. H. C. Jones und Carroll, Amer. Chem. Journ. **32**, 321 (1904). Beibl. d. Phys. **30**, 549 1906). Leitfähigkeit und innere Reibung einiger Salze in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel.

81. K. Beck, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 641 (1904). Beibl. d. Phys. **29**, 9 (1905). 1. Untersuchung von Blut. 2. Stöchiometrische Beziehungen bei organischen Flüssigkeiten. 3. Schmelzen von Mischkristallen optischer Antipoden.

82. — Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 409 und 425 (1907). Suspensionen und Emulsionen (Ricinusöl in Wasser). Gemische einiger isomorphen Stoffe.

83. L. Grunmach, Boltzmann-Festschrift 1904, 460. Essigsäure-Wassergemische. Reibung und Oberflächenspannung.

84. — Ann. d. Phys. [4] **28**, 215 (1909).

85. G. Rossi und O. Scarpa, Arch. di Fisiologia **2**, 246 (1905). Beibl. d. Phys. **29**, 910 (1905).

86. J. W. Dito, Versl. K. Ak. van Wet. **13**, 110 (1904). Beibl. d. Phys. **29**, 129 (1905). Hydrazin-Wassergemische bei 0 und 25°.

87. A. Blanchard, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 1315 (1904). Beibl. d. Phys. **29**, 373 (1905). Verschiedene Lösungen und Beziehungen zwischen Wandlungsgeschwindigkeit und Reibung.

88. H. C. Jones und C. Bingham, Amer. chem. Journ. **34**, 481 (1905). Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 193 (1906). Beibl. d. Phys. **30**, 876 (1906). Leitfähigkeit und Zähigkeit von Salzlösungen in Gemischen von Aceton mit Methylalkohol Äthylalkohol und Wasser.

89. Heubner, S.-A. a. d. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **53**, 280 (1905). Beibl. d. Phys. **30**, 297 (1906). Viskosität des Blutes.

90. K. Beck und Hirsch, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 54 (1905). Beibl. d. Phys. **30**, 298 (1906). Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit Heubners.

91. N. Lemke, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 1134 (1905). Beibl. d. Phys. **30**, 606 (1906). Kaliumchlorid, gelöst in wässeriger Lösung von Glycerin und Mannit. Beziehung zur Leitfähigkeit.

92. — und L. Pissarjewski, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 479 (1905). Leitfähigkeit und innere Reibung von Natriumchlorid, gelöst in wässeriger Lösung von Glycerin und Mannit.

93. E. Grüneisen, S.-A. a. d. wissensch. Abh. d. phys.-techn. Reichsanstalt **4**,

239 (1905). Beibl. d. Phys. **30**, 604 (1906). Innere Reibung wässeriger Salzlösungen und Beziehung zur Leitfähigkeit, auch theoretische Betrachtung.

94. Eugene Bingham, Amer. chem. Journ. **35**, 195 (1906). Untersuchung von Linebargers Werten in Fluiditäten. Versuch zu beweisen, dass die Fluiditäten von Gemischen additiv sind, nicht die Viskositäten.
95. P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 207 (1906). Beibl. d. Phys. **30**, 880 (1906). Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. Schlüsse auf die Konstitution aus der Reibung von Gemischen. Beziehung zum elektrischen Leitvermögen.
96. — Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 77 (1906). Beibl. d. Phys. **30**, 605 (1906). Beziehung zwischen Reibung und Ionen-, bzw. Diffusionsgeschwindigkeit. Halogensalze.
97. H. C. Jones und Mc Master, Amer. chem. Journ. **36**, 325 (1906). Beibl. d. Phys. **31**, 236 (1907). Leitfähigkeit und Reibung von Salzen, gelöst in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und binären Gemischen dieser Lösungsmittel.
98. H. Getman, Journ. Chim. Phys. **4**, 386 (1906). Beibl. d. Phys. **31**, 535 (1907). Benzol mit Toluol, Äther, Äthylalkohol, Äther—Toluol, Wasser—Methylalkohol zwischen 10 und 70°.
99. — Journ. Chim. Phys. **5**, 344 (1907). Beibl. d. Phys. **32**, 73 (1908). Wässerige Salzlösungen und Gemische solcher.
100. — Amer. Chem. Soc. **30**, 721 (1908). Beibl. d. Phys. **33**, 265 (1909). Wässerige Lösungen von Kalium- und Ammoniumsalzen.
101. — Amer. Chem. Soc. **30**, 1077 (1908). Beibl. d. Phys. **33**, 265 (1909). Jodkalium in Methyl- und Äthylalkohol, Glykol, Glycerin, Furfurol, Aceton, Pyridin, negative Reibung nur bei den Glycerinlösungen.
102. Dunstan und Wilson, Journ. Chem. Soc. **91**, 83 (1907). Schwefelsäure-Wassergemische. Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskosität.
103. — — und Hunt, Journ. Chem. Soc. **91/92**, 1728 (1907). Beibl. d. Phys. **32**, 571 (1908). Pyridin mit Wasser, Benzol, Äthylalkohol. Wasser mit α- und β-Picolin. Stöchiometrische Beziehungen.
104. — und F. B. Thole, Journ. Chem. Soc. **93**, 561 (1908). Beibl. d. Phys. **32**, 73 (1908). Wässerige Salzlösungen und Gemische solcher.
105. — — Journ. Chem. Soc. **93**, 1815 (1908). Beibl. d. Phys. **33**, 761 (1909). Racemische Verbindungen im flüssigen Zustande. *d*-, *l*-, *i*-Weinsäure und Limonen.
106. Glaser, Ann. d. Phys. [4] **22**, 694 (1907). Plastische Gemische von Kolophonium und Terpentinöl.
107. H. C. Jones, Eugene C. Bingham und Leroi Mc Master, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 193 und 257 (1907). Zusammenfassung früherer Arbeiten, Salzlösungen in Gemischen von Lösungsmitteln, Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit.
108. H. Hartley, N. G. Thomas und M. P. Applebey, Journ. Chem. Soc. **93**, 538 (1908). Beibl. d. Phys. **32**, 1224 (1908). Pyridin—Wasser und Leitfähigkeit von $LiNO_3$ darin.
109. Tsakalotos, Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 234, 242 (1908). Anilin und *o*-Toluidin mit *m*-Kresol, Aceton—Chloroform, Pyridin mit Essigsäure und Buttersäure. Stöchiometrische Beziehungen. Bestimmung von Verbindungen mit Hilfe der innern Reibung.

110. — Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 32 (1910). Reibung in der kritischen Zone. *I*-Buttersäure—Wasser bei 22° (trübe) und 26° (klar), Amylen—Anilin bei 20°; Triäthylamin—Wasser bei 15°; Nikotin—Wasser bei 20°.

111. Pissarjewski und E. Karp, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 257 (1908). Beziehung zwischen Diffusionskonstante, innerer Reibung und elektrischem Leitvermögen. Betrachtung früher von andern gefundene Beziehungen. Reibung von Äthylalkohol-Wassergemischen und Lösungen von $NaOH$, NH_3, CH_3COOH, Rohrzucker in diesen, ferner wässeriger $NaCl$- und Rohrzuckerlösungen, Gemischen dieser und NH_3 in Rohrzucker.

112. H. C. Jones und W. R. Veazey, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 44 (1908). Achte Mitteilung. Leitfähigkeit und Reibung von Tetraäthylammoniumjodid in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Nitrobenzol und binären Gemischen dieser Lösungsmittel.

113. — — Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 641 (1908). 7. Untersuchung. Leitfähigkeit und Reibung von Lösungen von $CuCl_2$ und $KCNS$ in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und binären Gemischen dieser Stoffe. Zusammenfassung der sechs vorigen Arbeiten von Jones und seinen Mitarbeitern.

114. Woudstra, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 619 (1908). Kolloidale Silberlösungen.

115. W. H. Green, Journ. Chem. Soc. **93**, 2023 (1908). Viskosität und Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Rohrzucker, Salzsäure, Lithiumchlorid und Gemischen derselben.

116. A. E. Dunstan und J. A. Stubbs, Journ. Chem. Soc. **93**, 1919 (1908). Beibl. d. Phys. **33**, 761, 762 (1909). Acetessigester, Äthyl- und Diäthylacetessigester und Lösungen dieser in Benzol, Pyridin und Äthylalkohol.

117. — und F. B. Thole, Journ. Chem. Soc. **95**, 1556 (1909). Beibl. d. Phys. **34**, 859 (1910). Methylalkohol—Wasser, Propylalkohol—Wasser, Essigsäure—Wasser bei 20, 25, 30°. Die Verschiebung der Maxima mit der Temperatur erweist sich als nur gering.

118. H. C. Jones und M. B. Schmidt, Amer. chem. Journ. **42**, 37 (1909). Beibl. d. Phys. **34**, 33 (1910). Glycerin mit Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Lösungen von $LiBr$, KJ, $CoCl_2$ darin. Leitfähigkeit und Reibung.

119. A. Findlay, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 203 (1909). Viskosität beim Siedepunkt: $C_6H_6 - CCl_4$; $C_6H_6 - CH_3OH$; $C_2H_5OH - CCl_3H$; $CCl_4 - C_2H_5OH$; $CHCl_3 - CH_3OCH_3$; $C_6H_6 - C_2H_5OH$.

120. Faust und Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 51 (1910). Glycerin—Wasser, 98, 86, 81%; Rohrzuckerlösung, 44, 38% von -10 bis $+40°$. Gummi arabicum, 25 g auf 100 g Wasser, Phenol + 4·6% Wasser. Beziehungen zwischen Reibung und Verschiebungselastizität,

121. Drucker und Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 367 (1911). Fluidität von elf binären Gemischen organischer Substanzen. Aufstellung einer Formel. Deutung der Abweichungen durch konstitutive Änderungen.

Herrn Geheimrat Tammann möchte ich für das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen besten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, 30. Nov. 1911.

Bücherschau.

Die Theorie des Färbeprozesses von L. Pelet-Jolivet. VII + 224 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1910. Preis M. 7.—.

Die Färbetheorien sind bisher ein Gebiet wildester Kämpfe gewesen, indem insbesondere die beiden Heerlager der „Chemiker" und der „Physiker" sich gegenüberstanden, d. h. derjenigen, welche erklärten, der Färbeprozess sei ein chemischer, und derer, die ihn für einen physikalischen hielten. Wie fast immer bei derartigen Streitigkeiten waren zwar Worte vorhanden; die zugehörigen Begriffsbestimmungen waren aber keineswegs mit der erwünschten Schärfe gegeben worden. Auch hatte man den Begriff des chemischen Vorganges meist auf das Gebiet der stöchiometrischen Verhältnisse beschränkt, so dass schon hierdurch die Orientierung gegenüber dem vorhandenen Problem durchaus verfehlt wurde. Hernach stellte sich dann heraus, dass das Wort Färbung ganz verschiedenartige Vorgänge deckte, so dass zunächst eine systematische Ordnung dieser Vorgänge selbst erforderlich war. Endlich ist in jüngster Zeit durch die Forschungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie eine grosse Summe von neuen Tatsachen entdeckt worden, die im allerengsten Zusammenhange mit den Färbevorgängen stehen, und die ausserdem den bisher nicht gewussten, ja nicht einmal gesuchten Übergang zwischen sogenannten physikalischen und chemischen Bindungen zwischen Faser und Farbstoff bilden.

Der Verfasser hat mit gutem Urteil und ausgiebiger Sachkenntnis die ganze Angelegenheit zu schildern und auf dem eben angegebenen Schlusspunkt hinauszuführen gewusst, so dass man sein Buch als eine wirkliche Bereicherung der ausgedehnten Literatur über den Färbeprozess bezeichnen kann, was man nicht von allen andern Werken dieser Art selbst aus jüngster Zeit sagen kann.

Der Inhalt des Buches bezieht sich nach einer Einleitung und Schilderung der allgemeinen Eigenschaften auf folgende Punkte: Absorption, die Berührungselektrisierung. Ihre Beziehung zur Adsorption. Verschiedene Beobachtungen. Echtheit und Widerstandsfähigkeit. Natur der Farbverbindung.

Einzelheiten wird der Leser viel lieber im Original nachlesen. *W. O.*

Logarithmisch-trigonometrische Tafeln mit acht Dezimalstellen. Neu berechnet und herausgegeben von Dr. J. Bauschinger und Dr. Peters. Erster Band: Tafel der achtstelligen Logarithmen aller Zahlen von 1—200000. Stereotypausgabe. XX + 367 S. Leipzig, W. Engelmann, 1910. Preis M. 17.—.

Die Herausgabe dieser Logarithmentafeln wird mit dem Bedürfnis begründet, dass in der Astronomie und Geodäsie eine entsprechende Genauigkeit bereits erreicht ist, und dass auch auf andern Gebieten, wie in der Statistik, dem Versicherungswesen, der Technik, der Finanzwissenschaft usw. ein gleicher Grad der Rechnungsschärfe erforderlich geworden ist. In der Chemie sind wir noch nicht so weit, weil sich diese Wissenschaft einstweilen noch sehr viel mehr im Sinne einer Erweiterung des Tatsachenbestandes und der Beziehungen unter ihnen entwickelt, als im Sinne einer Verschärfung des Nachweises oder der Untersuchung vorhan-

dener zahlenmässiger Beziehungen. Aber der Berichterstatter erinnert sich sehr wohl aus den ersten Anfängen seiner eigenen selbständigen Arbeit, dass ihm damals eine sechsstellige Logarithmentafel eben ausreichend erschienen wäre, so dass er mit der alten siebenstelligen Bremikerschen Tafel arbeiten musste. Und als gelegentlich ein Mathematik-Professor ihn deshalb zu verhöhnen unternahm, dass er die siebenstellige Tafel für notwendig ansah, konnte er ihm nachweisen, dass in der Tat die vorhandenen rechnerischen Hilfsmittel gar keine andere Möglichkeit gewährten.

Der vorliegende schön gedruckte und ausgestattete Band hat sein besonderes Interesse durch die Einleitung, in welcher die Entstehungsgeschichte dieser Tafeln mit allen Einzelheiten mitgeteilt worden ist. Als Grundlage wurden die 1642 in London gedruckten Briggschen Tafeln benützt, welche 14-stellig sind, aber ein sehr grosses Intervall haben. Um die Werte zwischen diesen Punkten richtig und ohne Fehler in der letzten Stelle interpolieren zu können, wurde eine eigene Rechenmaschine konstruiert, die im wesentlichen aus zwei aneinandergekoppelten gewöhnlichen Rechenmaschinen bestand und die Summierung der Interpolationsreihen mit Leichtigkeit und voller Genauigkeit auszuführen gestattete. Die Durchführung dieses Unternehmens wurde dadurch ermöglicht, dass von seiten der Berliner und der Wiener Akademie die erforderlichen Gelder (22000 M insgesamt) zur Verfügung gestellt wurden. Bemerkenswert für die rechnerische Genauigkeit der Herausgeber dieser Tabelle ist die Tatsache, dass auch die Berechnung der Kosten bis auf eine ganz geringe Differenz sich als genau ergab.

In hohem Masse lehrreich sind auch noch die weitern Angaben der Herausgeber über die Ausführung des Tabellenwerkes und die Durchführung der Korrektur. Diese Mitteilungen lassen die begründete Hoffnung entstehen, dass in der Tat die vorhandenen Zahlen fehlerfrei zum Abdruck gelangt sind.

Da sich aus allgemein kollektiv-psychologischen Gründen vermuten lässt, dass in nicht allzu ferner Zeit auch in der Chemie diese Art der Arbeit, deren Ehrgeiz die Eroberung der nächsten Dezimale ist, ihren Platz finden wird, so hat es ein gewisses Interesse, sich davon zu überzeugen, dass die dazu erforderlichen rechnerischen Hilfsmittel bereits vorhanden sind. — Der zweite Band wird die trigonometrischen Funktionen enthalten. *W. O.*

Der Portlandzement. Seine Hydratbildung und Konstitution von Dr. S. Keisermann. 35 S. Dresden, T. H. Steinkopff, 1910. Preis M. 1.—.

Das vorliegende Heftchen ist ein Sonderdruck aus den kolloid-chemischen Beiheften, die von Wolfgang Ostwald herausgegeben werden. Er beschreibt eine neue Methode zur Untersuchung der Vorgänge bei der Bindung des Zements, die darin besteht, dass die geschliffene Probe mit verschiedenartigen Farbstoffen behandelt wird. Genau ebenso wie es in der Histologie der Tiere und Pflanzen längst bekannt ist, verbinden sich die verschiedenen Bestandteile, die nebeneinander geordnet und durch die einfache mikroskopische Betrachtung nur schlecht zu unterscheiden sind, in ganz verschiedenartiger Weise mit den Farbstoffen, was zunächst und in erster Linie natürlich von deren saurer oder basischer Natur abhängt, daneben aber noch von einer Reihe sonstiger Faktoren. Der Verfasser gibt die Farbstoffe an, welche eine leichte und scharfe Unterscheidung der verschiedenen Erstarrungsprodukte des Zements gestatten, und entwickelt auf

Grund dieser Befunde eine zusammenhängende Theorie dieses Vorgangs. Die Einzelheiten der Ergebnisse möge man im Original nachsehen. *W. O.*

Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie von M. Scholtz. I. Bd. Anorganischer Teil. X + 488 S. Heidelberg, C. Winter, 1910. Preis M. 10.60.

Es ist schon neulich an dieser Stelle auf die Nützlichkeit spezieller Lehrbücher der allgemeinen Wissenschaften hingewiesen worden, so dass diese Betrachtungen nicht wiederholt zu werden brauchen. Auch das vorliegende Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie ist im solchen Sinne verfasst, dass die Erläuterungen und eingehenden Betrachtungen hauptsächlich auf solche Stoffe gewendet werden, die in der Pharmazie eine besondere Rolle spielen. Die allgemeine Auffassung erweist sich als durchaus modern. Dass entgegen dem inzwischen besser gewordenen Gebrauche auch hier wieder ein langes theoretisches Kapitel der Beschreibung der einzelnen Operationen und Stoffe vorausgeschickt wird, mag gerechtfertigt erscheinen, weil doch niemand, der dies ausführliche Lehrbuch in die Hand nimmt, es ohne jede Kenntnis der Chemie tun wird. Es werden also meist so viel chemische Kenntnisse bereits vorhanden sein, als erforderlich sind, um auch die Auseinandersetzungen des theoretischen Einleitungskapitels zu verstehen.

Auf S. 7 findet sich ein Pyknometer abgebildet, das dem Berichterstatter zugeschrieben wird. Die geschichtliche Gerechtigkeit verlangt die Angabe, dass das Pyknometer seinem Prinzip nach von Sprengel herrührt und von dem Berichterstatter nur eine kleine Modifikation zur Erleichterung der Füllung und Herstellung angebracht worden ist.

Stichproben haben bezüglich des Inhalts keine Beanstandung ergeben, so dass es sich um ein empfehlenswertes Werk für den angegebenen Zweck handelt.

W. O.

Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben von G. Kümmell. B. G. Teubner, 1910. Preis M. 1.60.

Das Büchlein enthält die übliche Sammlung von Beispielen und Aufgaben für die Einführung der Chemiker in die hauptsächlichsten Techniken der physikalischen Chemie. In der Vorrede bemerkt der Verfasser mit Recht, dass der Inhalt sich vielfältig an bereits vorhandene Literatur anlehnt, und sie natürlich auch benutzt. Dass er, wie er angibt, sich in derartigen Fällen bemüht hat, möglichst einen abweichenden Gang einzuschlagen, scheint nicht gerechtfertigt zu sein. Denn wenn ein guter Weg gefunden ist, so soll man einen andern nicht deshalb gehen, weil er anders ist, sondern man soll auf dem guten bleiben oder einen bessern finden. *W. O.*

Themen der physikalischen Chemie von E. Baur. 113 S. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft, 1910. Preis M. 4.—.

Der Titel dieses hübschen und überaus lesenswerten Büchleins ist nicht sehr deutlich. Es handelt sich nämlich um neun Vorträge über verschiedene Gebiete der physikalischen Chemie, die vor einem Kreis von Ingenieuren gehalten worden sind, und das Titelwort soll andeuten, dass hierbei Probleme vorgelegt werden, die der Bearbeitung zugänglich sind und ihrer noch harren. Die Kapitel beziehen

sich auf das Wesen der physikalischen Chemie, Voltaketten, Hochofen, anorganische Grossindustrie, Katalyse, Gasexplosionen, Explosivstoffe, Metallographie, Kolloide und Adsorption.

Die Darstellung ist, wie wir sie bei diesem Autor schon kennen, literarisch hervorragend, lebendig und klar, und auch das Sachliche unterliegt keiner Beanstandung. So ist das Büchlein durchaus zu empfehlen, sowohl dem Lehrer, der um Beispiele aus der physikalischen Chemie bei seinen Vorlesungen verlegen ist, wie auch dem der Chemie etwas ferner Stehenden, der einen Einblick in dieses neue und wichtige Gebiet gewinnen möchte. *W. O.*

Der Kautschuk und seine Prüfung von W. Hinrichsen und K. Memmler. X + 263 Seiten. Leipzig, S. Hirzel, 1910. Preis M. 8.—.

Dieses Buch ist in der Königlichen Materialprüfungsanstalt in Lichterfelde entstanden, in welcher seit einiger Zeit auch Untersuchungen von technischem Kautschuk in das Arbeitsgebiet aufgenommen worden sind. So beruhen die hier mitgeteilten Arbeiten auf einem ziemlich ausgedehnten Forschungsmaterial, welches den besondern Vorzug hat, dass es mit den technisch benutzten Formen des Kautschuks aufs engste verbunden ist. Von den beiden Autoren ist der erste Chemiker, der zweite Ingenieur, so dass die beiden Seiten des Problems, einerseits die chemische, anderseits die mechanisch-physikalische, jeweils sachgemässe Erörterung und Behandlung erfahren haben.

Der Inhalt gliedert sich in einen allgemeinen Teil, der sich auf Entstehung, technische und wirtschaftliche Bedeutung, physikalische Eigenschaften, Vulkanisation und auf die allgemeine Beschreibung der Technik der Kautschukverarbeitung bezieht. Darauf folgt ein Kapitel über die chemische Analyse des Kautschuks und ein anderer grösserer Teil über seine mechanische Prüfung.

Der Berichterstatter ist nicht sachverständig genug, um ein sicheres Urteil über den Inhalt beider Teile aussprechen zu können. Aus dem allgemeinen Eindruck des Werks geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass es sich um eine Arbeit handelt, die tatsächlich allen billigen Ansprüchen genügt, und die durch ihre erstmalige Zusammenfassung des ganzen Gebiets eine wertvolle Unterlage für weitere vertiefte Forschungen geben wird. Bei der sehr grossen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung dieses Materials, die in unserer Zeit noch relativ zunimmt, ist ja auch eine weitere wissenschaftliche Durcharbeitung der vorhandenen mannigfaltigen Probleme bald zu erwarten, die es sowohl dem Techniker wie dem Forscher stellt. *W. O.*

Einführung in die anorganische Chemie von A. Staehler. XII + 507 S. Leipzig, J. J. Weber, 1910. Preis M. 12.—.

Bei einem neuen Lehrbuch der anorganischen Chemie muss man sich heute immer wieder fragen, weshalb denn zu der so grossen Anzahl dieser Werke ein neues hinzugefügt worden ist. Auch der Verfasser hat diese Frage empfunden und hat sie dahin beantwortet, dass gewisse Gebiete der anorganischen Chemie, insbesondere durch die neuere Entwicklung der Technik, in den Vordergrund getreten sind, die in den gebräuchlichen Lehrbüchern keine genügend eingehende Behandlung finden. Als Beispiel erwähnt er die sogenannten seltenen Erden, die gegenwärtig durchaus nicht mehr als Seltenheit anzusehen sind.

Eine Durchsicht des vorliegenden Werkes zeigt denn auch in der Tat, dass

die experimentelle Seite der Chemie eine ausreichende und sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Der theoretische Teil ist erfreulich modern zu nennen, im Gegensatz zu so manchem andern Werk dieses Gebiets, bei welchem die Berücksichtigung der Technik mit der Nichtberücksichtigung der neuern Wissenschaft in einen Zusammenhang gebracht worden ist, der sicherlich nicht in der Natur der Sache liegt.

Einzelheiten brauchen kaum erwähnt zu werden, wenn nicht allenfalls auf S. 6 die Einführung des Begriffs des chemischen Gleichgewichts, welche an so früher Stelle wohl weniger aufklärend als verwirrend wirken muss, da er in scheinbarem Widerspruch zu der bald darauf erörterten Lehre von den konstanten Proportionen steht. Es gehört ein wenig mehr Kenntnis der Chemie, als in diesem Anfang vorausgesetzt werden darf, dazu, um diese beiden Dinge in der gegenseitigen Beziehung zu begreifen, in der sie tatsächlich stehen. *W. O.*

Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie von M. Speter. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Band XV. 110 S. Stuttgart, F. Enke, 1910. Preis M. 3.60.

Die von Kopp und Volhard aufgeklärte Vorgeschichte der Lavoisierschen Entdeckungen, in welcher dieser bedeutende Forscher nach der moralischen Seite keine besonders günstige Rolle spielt, wird einer neuen und ausgedehnten Untersuchung unterzogen. Der Verfasser betont, dass die Ansicht mancher Autoren, dass die wissenschaftliche Geschichte der Chemie erst mit Lavoisier beginnt, jedenfalls unhaltbar ist. Wenn man einen Abschnitt dieser Art einführen wollte, so hätte Stahl durchaus mehr Anspruch darauf, als Begründer der Chemie als Wissenschaft angesehen zu werden. Der Berichterstatter meint, dass der Geschichtsverlauf keines Gegenstandes in derartigen bestimmten Epochen vor sich geht, und dass, je nachdem wohin man den Schwerpunkt der Frage verlegt, man ein halbes Dutzend anderer Forscher würde nennen können, die ebenfalls das Recht darauf haben würden, als Begründer der wissenschaftlichen Chemie angesehen zu werden.

Der wichtigste Vorgänger Lavoisiers ist, wie sich hier herausstellt, und worauf im wesentlichen die Bedeutung dieser vorliegenden Darstellung beruht Lavoisiers Landsmann Bayen, welcher einige Zeit vor Lavoisier auf Grund der damals bekannten experimentellen Tatsachen dieselbe Anschauung entwickelte, wie wir sie jetzt diesem zuschreiben. Auch wird der Nachweis erbracht, dass Lavoisier diese Arbeiten kannte, sie aber durchaus zu nennen vermied. Dies steht in auffallendem Kontrast zum Verhalten Stahls, welcher weit über Gebühr und Notwendigkeit hinaus seinem Lehrer Becher die Ehre des Fortschritts zuschrieb, den doch im wesentlichen er selbst bewirkt hatte, die Arbeit schliesst mit dem Zitat aus Kopp: „Man fühlt peinlich die Verpflichtung, in die Schilderung eines wissenschaftlichen Charakters, welche soviel Licht bietet, auch die Schatten eintragen zu müssen, die leider nicht fehlen. Die Geschichtsschreibung legt jedoch diese Verpflichtung auf, und sich ihr zu entziehen, wäre gleich bedeutend damit, zu schmälern, was andern zukommt."

Unter den in neuerer Zeit sich erfreulicherweise mehrenden geschichtlichen Studien über die Entwicklung der Chemie ist die vorliegende ein wertvoller Beitrag, der wohl bis aufs weitere als abschliessend in der vorliegenden Frage angesehen werden darf. *W. O.*

Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. II.

Die Konstanten des Stickstoffs.

Von

Fritz Eisenlohr.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Eingegangen am 26. 11. 11.)

Bei der Neuaufstellung der Refraktions- und Dispersionsäquivalente sollte als Grundsatz gelten, keinerlei Atomkonstanten aufzustellen, deren zahlenmässige Grösse auf der Wirkung konjugierter Stellung beruhte[1]). Der ursprüngliche Begriff von Konjugation, welcher die benachbarte Stellung von zwei Doppelbindungen, bzw. Acetylenbindungen untereinander, sowie einer Doppelbindung gegenüber einer Acetylenbindung umfasste[2]), war schon an der genannten Stelle erweitert worden, indem bei der Gruppe der Säurechloride eine Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und dem ungesättigten Chloratom in Betracht zu ziehen war[3]); mithin berechnete sich für das Chloratom in den Säurechloriden ein etwas höherer Wert gegenüber dem Chlor in Chloriden (für D 0·634 gegenüber 0·597).

Im Anschluss an diese Tatsache stellte sich im Verlauf einer Untersuchung heraus, dass ganz allgemein solchen Elementen die Eigenschaft zukommt derartige Konjugationswirkungen auszuüben, welche in mehr als einer Valenzstufe in Verbindung treten. Verfolgt wurde diese Gesetzmässigkeit beim einfach gebundenen Sauerstoff, bei den Halogenen, dem Stickstoff, dem Phosphor und dem Schwefel[4]). Als

---

[1]) Eisenlohr, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 585 (1910).

[2]) Hierher gehört auch die Konjugation zwischen Doppelbindung und Dreiring, wie sie z. B. im Sabinen eine exaltierende Wirkung ausübt.

[3]) Loc. cit. S. 602 u. 603.

[4]) Nachträglich fand ich in einer Monographie von Nasini und Costa: „Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo", dass schon hier zwischen den optischen Eigenschaften von Schwefel, Phosphor, Arsen und den Halogenen eine Parallele gezogen wurde.

Träger dieser merkwürdigen Eigenschaft wurden die Nebenvalenzen dieser nicht völlig abgesättigten Elemente angesehen. Die Frage wurde an anderer Stelle[1]) in einer Abhandlung, Spektrochemie von Nebenvalenzen, erörtert, auf welche hier im Falle des Stickstoffs vielfach zu verweisen sein wird[2]).

Ganz besonders häufig treten solche Konjugationswirkungen aus Doppelbindung und Nebenvalenzen im Falle des Stickstoffs auf, und darauf beruht es, wenn man bisher für stickstoffhaltige Körper nicht mit einer oder einigen wenigen optischen Konstanten auskam, sondern wenn Brühl[3]) 32 verschiedene Arten für dessen optische Äquivalente aufstellte. Meiner Ansicht nach lässt sich hier nur durch strenge Scheidung zwischen optisch normal und optisch anomal Ordnung in dies Wirrsal bringen. Danach stellte sich die Aufgabe: einmal die Äquivalente für optisch normale Stickstoffverbindungen berechnet auf Grund der neuen Atomrefraktionen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufzustellen; im Anschluss daran die verwandten Fälle von optischer Anomalität zu erörtern, und die Inkonstanz der für sie früher aufgestellten Äquivalente nachzuweisen; und schliesslich wären für gewisse, nicht allzu inkonstante Gruppierungen wenigstens angenäherte Mittelwerte anzugeben, soweit dies möglich ist.

So bestände diese Aufgabe nur zum Teil im Aufbauen, zum andern und grössern im Abreissen. Doch — wie betont — diese strenge Scheidung wird nötig sein! Liegt dann einmal ein grösseres Material auf dem Gebiete der ausgemerzten anomalen Fälle vor, so werden sich auf Grund des ersten Schrittes Gesetzmässigkeiten, und womöglich solche nach der quantitativen Seite hin verfolgen lassen, ebenso wie dies auf dem Gebiete der kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Körper mit gutem Erfolg geglückt ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3188 (1911).

[2]) Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit wandte sich Herr Prof. Anwers in einer Abhandlung: Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen [Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3679 (1911)], in einer Reihe von Punkten gegen meine Anschauungen über die Spektrochemie von Nebenvalenzen. Seiner Ausführung nach werden die hier in Betracht kommenden optisch anomalen Fälle ebenfalls als solche, wenn auch zum Teil von andern Gesichtspunkten aus betrachtet. So glaube ich meinerseits mit einer Eingehung auf die fraglichen Punkte warten zu dürfen, bis mir ein umfangreicheres Material (vor allem an schwefelhaltigen Verbindungen) zur Verfügung steht.

[3]) Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen III. Aufl., S. 264.

I. Amine.

Wie in der genannten Arbeit erwähnt wurde, müssen ebenfalls die mehr oder minder wirksamen Nebenvalenzen die Ursache davon sein, dass einem und demselben Element in derselben Wertigkeitsstufe mehrere optische Äquivalente zukommen. Sauerstoff wie Stickstoff verhalten sich optisch verschieden, je nachdem sie an mehr oder weniger Wasserstoff oder Kohlenstoff gebunden sind, und zwar steigen die Äquivalente, wenn mehr Bindungen durch Kohlenstoff abgesättigt sind; wir hätten es demnach im Falle des Äthersauerstoffs, des sekundären oder gar tertiären Amidostickstoffs um eine ungesättigtere Gruppierung zu tun, als in dem des Hydroxylsauerstoffs oder des primären Amidostickstoffs. Dem entsprechen auch dreierlei Stufen für Amidostickstoff in Übereinstimmung zu verschiedenen Werten für Hydroxyl- und Äthersauerstoff[1]).

Aliphatische Amine.

Diese, ebenso wie die folgenden Reihen, enthalten mit nur einzelnen Ausnahmen von Brühl untersuchte Substanzen, deren Daten für unsere Zwecke nur umgerechnet wurden. Die letzte Spalte der Tabelle gibt die Nummern an, welche die Körper in den beiden Brühlschen Arbeiten führen[2]). Sein Material ist zumeist so zahlreich, dass es nicht weiterer Ergänzung bedurfte.

Leider hat Brühl für eine ganze Reihe dieser Körper nicht den Brechungsexponent für den Strahl H_β bestimmt; das Mittel dieser Reihe wie das für die Dispersion H_β-H_α ordnet sich demgemäss nicht richtig in die Mittelzahlen aus den vollständigen Reihen ein. In Anbetracht der Tatsache, dass die so ermittelten Äquivalente höchstens zweimal für ein Molekül in Rechnung zu setzen, dass vor allem mit ihrer Hilfe nicht weitere Äquivalente zu ermitteln sind[3]), wird eine wiederholte

---

[1]) Legt man dem Kohlenstoff zwei Wertigkeitsstufen zu (C'' und C''''), so wären auch bei ihm wirksame Nebenvalenzen konjugiert gegen solche eines andern Elements vorauszusehen, und diese Unterschiede wären einfach als gesteigerte Konjugationswirkungen von Nebenvalenzen zu erklären, z. B. Hydroxylsauerstoff, $C—\overset{\cdot\cdot}{O}H$, Äthersauerstoff, $C—\overset{\cdot\cdot}{O}—C$. Aus praktischen Gründen ist diese Annahme jedoch, weil sehr komplizierend, nicht zu empfehlen, wie auch in optischer Hinsicht die Existenz von zweiwertigem Kohlenstoff nicht sehr wahrscheinlich ist (vgl. S. 141).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 196 (1895) u. **22**, 374 (1897).

[3]) Vgl. die Ableitung des Carbonyl- und Hydroxylsauerstoffs, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 601 (1911).

graphische Interpolation genügend genaue Daten für H_β und damit für die Dispersion H_β-H_α zu liefern imstande sein. Derart interpolierte Zahlen sind in den Tabellen durch kursiven Druck ausgezeichnet.

Tabelle 1.

Primäre Amine.

	H_α	D	H_β	H_β	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Lfde. Nr.
Propylamin	2·267	2·277	2·312	2·350	0·045	0·082	18
Isopropylamin	2·426	2·441	—	2·532	—	0·105	19
sek. Butylamin	2·316	2·333	—	2·409	—	0·091	27
Isobutylamin	2·234	2·246	—	2·314	—	0·078	28
tertiäres Butylamin	2·450	2·461	2·494	2·550	0·043	0·096	146
Isoamylamin	2·299	2·312	—	2·373	—	0·070	49
Allylamin	2·258	2·262	2·297	2·339	0·039	0·083	17
Camphylamin	2·351	2·369	—	2·438	—	0·079	119
Äthylendiamin	2·289	2·308	2·338	2·378	0·049	0·090	11
Äthylendiaminhydrat	2·201	2·213	2·247	2·287	0·045	0·087	13
Summe:	23·091 : 10	23·217 : 10	11·688 : 5 (2·3376)	23·970 : 10	0·221 : 5 (0·0442)	0·861 : 10	
Mittel:	2·309	2·322	***2·368***	2·397	***0·059***	0·086	

Es schliessen sich die Ableitungstabellen für die Äquivalente für sekundären und tertiären Stickstoff an, für die einzeln nichts weiter hinzuzufügen ist.

Tabelle 2.

Sekundäre Amine.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Lfde. Nr.
Diäthylamin	2·438	2·458	2·507	2·560	0·055	0·120	29
n-Butylmethylamin	2·387	2·410	2·445	2·488	0·058	0·096	153
Dipropylamin	2·506	2·520	—	2·623	—	0·111	65
Diisobutylamin	2·644	2·664	—	2·763	—	0·110	110
Diisoamylamin	2·662	2·687	—	2·801	—	0·126	120
Piperidin	2·475	2·495	2·553	2·599	0·078	0·117	41
α-Methylpiperidin	2·522	2·549	—	2·657	—	0·127	59
β-Methylpiperidin	2·482	2·505	—	2·614	—	0·124	60
β-Äthylpiperidin	2·248	2·273	—	2·369	—	0·112	78
α-Isopropylpiperidin	2·542	2·569	—	2·675	—	0·133	110
α-Isobutylpiperidin	2·353	2·386	2·450	2·507	0·096	0·135	110
Summe:	27·259 : 11	27·516 : 11	9·955 : 4 (2·4388)	28·656 : 11	0·287 : 4 (0·0718)	1·311 : 11	
Mittel:	2·478	2·502	***2·561***	2·605	***0·086***	0·119	

Tabelle 3.

Tertiäre Amine.

	H_a	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_a$	$H_\gamma - H_a$	Lfde. Nr.
Triäthylamin	2·672	2·697	2·782	2·862	0·110	0·185	64
Tripropylamin	2·712	2·748	—	2·903	—	0·182	111
Triisobutylamin	2·685	2·733	—	2·870	—	0·169	127
vic. Methylpiperidin	2·935	2·973	—	3·134	—	0·191	58
v-Äthylpiperidin	2·946	2·982	3·079	3·160	0·131	0·205	79
v-Dimethylpiperylamin	2·732	2·736	2·818	2·895	0·092	0·170	81
v-Äthylendipiperidin	2·972	3·012	3·102	3·177	0·105	0·185	129
Summe:	19·655:7	19·881:7	11·781:4 (2·9452)	21·001:7	0·438:4 (0·110)	1·302:7	
Mittel:	2·807	2·840	***2·940***	3·000	***0·133***	0·186	

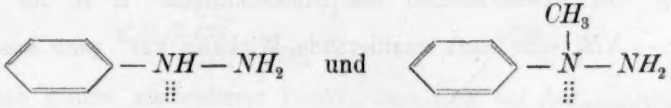
Dass die Konstanten des primären Amidostickstoffs sich mit denen für Ammoniak, Hydrazin und Hydroxylamin fast völlig decken, darauf wies Brühl mehrfach hin. Die kleine Tabelle 4 zeigt, wie auch mit den neuberechneten Äquivalenten diese Konstanz erhalten bleibt.

Daraus ist mit Brühl zu schliessen, dass, wie in ähnlichen Fällen, im Hydrazin die konjugierte Stellung der beiden ungesättigten Stickstoffatome keinen optischen Effekt ausübt, ebensowenig wie sich in diesem Sinne die Nebenvalenzen des Stickstoffs und Sauerstoffs im Hydroxylamin beeinflussen.

Tabelle 4[1]).

Stickstoff in	H_a	D	$H_\gamma - H_a$
Ammoniak	2·36	2·36	0·09
Hydrazin[2])	2·230	2·241	0·072
Hydroxylamin	2·395	2·411	0·094
primäres Amin	2·309	2·322	0·086

Wenn Brühl fand, dass sich Phenylhydroxylamin und Methylphenylhydroxylamin den aliphatischen Körpern mit gleichen Konstanten anschliessen, so kann diese Tatsache in einem System:



[1]) Vgl. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2517 (1893).

[2]) Ein völlig reines Hydrazin ist wohl kaum darzustellen, und darauf mag die kleine Differenz gegenüber den Zahlen für primäres Amin beruhen.

(Konjugation von Benzoldoppelbindung mit Nebenvalenzen des benachbarten Stickstoffatoms mit zwei- oder dreimaliger Störung) nur durch Zufallswerte zutreffen; zu erwarten wäre infolge mehrfacher Störung dieser Art von Konjugation ein Sinken der Werte für Stickstoff in diesen Körpern. Dass die Werte für Ammoniak und primäres Amin die gleichen sind, wird bei der Betrachtung der Aminreihen leicht verständlich. Der grosse Sprung in der Höhe der Konstanten tritt erst beim Ersatz des letzten Wasserstoffs durch ein Radikal ein; der Unterschied zwischen primärem und sekundärem Amin ist viel geringer und lässt sich hiernach für eine Vergleichung zwischen Ammoniak und primärem Amin als minimal voraussehen.

Tabelle 5.

Stickstoff in	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
$H-NH_2$	2·36	2·36	0·09
$R-NH_2$	2·309	2·322	0·086
$\frac{R}{R}>NH$	2·478	2·502	0·119
$\frac{R}{R}>N.R$	2·808	2·840	0·186

Sonderfälle.

1. Aromatische Amine.

Wie ein Blick auf die Tabellen 1 bis 3 zeigt, enthält das Ableitungsmaterial nur aliphatische Amine. Ihnen gegenüber kommen den aromatischen Aminen (Amidogruppe am Kern) bedeutend höhere Werte zu, wie der Brühlsche Vergleich seiner Konstanten zeigt[1]).

Tabelle 6.

Amidostickstoff	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
primär aliphatische	2·311	2·446	0·074
primär aromatische	3·016	3·213	0·624

Wie ersichtlich, übt die konjugierte Stellung von Benzoldoppelbindung und Nebenvalenzen des Stickstoffatoms, z. B. im Anilin eine stark exaltierende Wirkung aus, ganz besonders für die Dispersion.

Es würde sich vielleicht empfehlen, unbesehen dieses Konjugations-

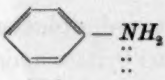
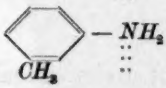
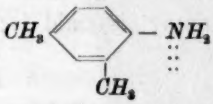
[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 505 (1895).

verhältnisses auch für aromatische Amine wieder Äquivalente aufzustellen, wenn hier nicht ein zweiter Faktor sich geltend machen würde.

Noch nicht ganz abgeschlossene Untersuchungen über Benzol und Benzolderivate haben erkennen lassen, dass nur im Benzol selbst ein völlig in bezug auf Refraktion und Dispersion neutral konjugiertes System vorliegt, dass ferner die Anzahl und Schwere der Seitenketten diese Neutralität mehr und mehr stören, und als Folge sich eine wenn auch zumeist geringe Exaltation ergibt.

Bei der Ableitung der Stickstoffäquivalente, welche durch Subtraktion als Restglied ermittelt werden, wird mithin bei den homologen aromatischen Aminen eine Konstanz sich nicht erzielen lassen, sondern stets werden die Körper mit wachsender Anzahl Seitenketten und deren Gewichtsvermehrung stetig höhere Konstanten gegenüber dem einfachsten Glied, dem Anilin, liefern. Davon wird die kleine Tabelle 7 ein Bild geben:

Tabelle 7.

Stickstoff in		H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Anilin		3·110	3·174	3·438	3·695	0·329	0·597
m-Toluidin		3·225	3·303	—	3·882	—	0·668
m-Xylidin		3·377	3·424	3·733	4·034	0·397	0·707

Eine derartige ansteigende aromatische Reihe von Verbindungen mit der Amidogruppe in einer Seitenkette finden wir bei Konowaloff[1]) angegeben.

Tabelle 8.

Stickstoff in	D
$C_6H_5 - CH_2 - NH_2$	2·301
$C_6H_5 - CH(NH_2) - C_2H_5$	2·515
$C_6H_3(CH_3)_2(CH_2 - NH_2)$ (1), (3), (5)	2·724

Dazu kommt als weiterer Punkt, dass sich bei den aromatischen Verbindungen die Symmetrieverhältnisse deutlich ausdrücken, derart,

[1]) Bull. **16**, 663 (1896). Ref.

dass unter den verschiedenen Isomeren die symmetrischste Form einen abweichenden Wert liefert.

Danach wird man wohl berechtigt sein, allgemein von einer Inkonstanz der Stickstoffwerte in aromatischen Körpern auf Grund der genannten Punkte zu sprechen, und wie hier werden im folgenden aromatische Stickstoffverbindungen nur als Sonderfälle zu betrachten und demnach vom Ableitungsmaterial der Äquivalente auszuschliessen sein.

2. Säureamide und Carbaminsäureester.

Die beiden Gruppen sind in der „Spektrochemie der Nebenvalenzen" eingehend besprochen worden. Es wurde gezeigt, wie dem konjugierten, ungestörten Typ des Formamids $:::H_2N-\underset{H}{C}=O$ eine beträchtliche Exaltation zukommt ($E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0{\cdot}80$), wie ein störender Substituent diesen Überschuss vermindert (z. B. Isobutylformamid $:::\underset{R}{NH}-\underset{H}{C}=O$, $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0{\cdot}24$; Acetamid $:::H_2N-\underset{R}{C}=O$, $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0{\cdot}35$), wie zwei störende Substituenten die Exaltation zur Depression werden liessen (z. B. Dimethylformamid $:::\overset{RR}{N}-\underset{H}{C}=O$, $E\Sigma_{\text{Refr.}} = -0{\cdot}16$), und wie bei Gegenwart dreier störender Substituenten diese Depression noch ansteigt (z. B. Dimethylacetamid $:::\overset{RR}{N}-\underset{R}{C}=O$, $E\Sigma_{\text{Refr.}} = -0{\cdot}43$). Dieselbe auf Konjugation und deren Störung beruhende Inkonstanz wurde für die Gruppe der Carbaminsäureester $:::NH_2-\underset{OR}{C}=O$, $:::\underset{R}{NH}-\underset{OR}{C}=O$ und $:::\overset{RR}{N}-\underset{OR}{C}=O$ dargelegt.

3. Dichloramine.

In diesen Verbindungen treffen wir einen neuen Typ von Verbindungen, in welchen eine Konjugation von Nebenbindungen ihre Rolle spielt. In diesem Falle sind es die Nebenbindungen verschiedener stark ungesättigter Elemente, welche zueinander konjugiert stehen, die des primären Amidostickstoffs gegenüber solchem der beiden Chloratome $R-N\begin{matrix}\diagup Cl:::\\ \vdots\\ \diagdown Cl:::\end{matrix}$, und als Folge berechnen sich die Konstanten

des Stickstoffs aus Propyldichloramin und Isobutyldichloramin[1]) bedeutend höher als die für primären Stickstoff, ja sie übersteigen noch beträchtlich die Konstanten für den tertiären Amidostickstoff.

Tabelle 9.

Stickstoff in	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
$R-NH_2$	2·31	2·32	0·06	0·09
$R-N(R)(R)$	2·81	2·84	0·13	0·19
$R-N(Cl:::)(Cl:::)$	3·31	3·35	0·17	0·24

II. Imidostickstoff.

Bei einer kritischen Betrachtung der Körper mit Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindung ergibt sich eine ganze Reihe von Sonderfällen. In erster Linie wird hier ebenso wie beim Aminostickstoff danach zu scheiden sein, ob das Stickstoffatom nur an Kohlenstoff oder an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden ist, also in sekundären ($-C=NH$) und tertiären Carbimstickstoff ($-C=N-C$).

Äusserst wenige Verbindungen sind es, die uns optische Daten liefern, welche frei von Konjugationseinflüssen sind; das Brühlsche Material enthält als solch seltene Fälle das Propylpropylidenamin, $C_3H_7-N=CH-C_2H_5$, die entsprechende Isoamylverbindung und dann den Körper Dipropylcarbimid, $C_3H_7N=C=N.C_3H_7$, ein kumuliertes System, das wir analog kumulierten Äthylenbindungen und entsprechend seinen optischen Werten als optisch normal ansehen können. Nach einer Angabe von Brühl war die Isoamylidenverbindung nicht rein; so beschränkt sich unser Ableitungsmaterial einzig auf die beiden in der Tabelle aufgeführten Körper.

Tabelle 10.

Tertiärer Imidstickstoff in	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta-H_\alpha$	$H_\gamma-H_\alpha$	Lauf. Nr.
$C_3H_7-N=C-C_2H_5$	3·640	3·675	3·779	3·866	0·139	0·216	164
$C_3H_7-N=C=N.C_3H_7$	3·839	3·876	3·974	4·058	0·139	0·223	86
Mittel:	**3·740**	**3·776**	**3·877**	**3·962**	**0·139**	**0·220**	

Sämtliche übrigen Gruppen von Verbindungen mit Imidbindung

[1]) Das dritte von Brühl untersuchte Dichloramin, die Isoamylverbindung, liefert ziemlich abweichende, noch höhere Werte. Sie blieb hier ausser Rechnung, da schon Brühl die Reinheit des untersuchten Körpers bezweifelte.

ergeben Werte, die auf Konjugationsverhältnissen beruhen, so dass sich z. B. auch kein normaler Wert für sekundären Imidstickstoff aufstellen lässt, und wir genötigt sind, zum Vergleiche mit konjugiertem sekundären Imidostickstoff unsere soeben abgeleiteten Konstanten für normalen tertiären Imidostickstoff heranzuziehen.

Sonderfälle.

(Imidoäther, Imidokohlensäureäther, Oxime und Oximäther.)

1. Imidoäther

vom Typus $R.\ddot{O}-\dot{C}=NH$ enthalten eine Konjugation zwischen der R_1

Imidbindung und den Nebenvalenzen des Äthersauerstoffs. (Dafür, dass ganz dieselben optischen Verhältnisse für eine solche Konjugation von Nebenvalenzen gegen eine Carbimbindung wie gegen eine Äthylen-, bzw. Carbonylbindung herrschen, sprechen alle sich ergebenden Daten.) Die genannte Konjugation enthält zwei störende Substituenten (R und R_1), und es ist demnach entsprechend den frühern Ausführungen[1]) eine kleine Depression zu erwarten, d. h. in unserm Falle werden sich geringere Konstanten für das Stickstoffatom ergeben wie für ein normal gebautes System mit sekundärem Imidostickstoff. Wie betont sind dessen Werte hypothetisch, und der Vergleich ist demnach mit den ermittelten Konstanten für tertiären Imidostickstoff durchzuführen, gegen die sich die Zahlen für den sekundären Imidostickstoff etwas kleiner erwarten lassen. Ein Blick auf die Tabelle lässt die Depression in den Imidoäthern ersichtlich werden.

Tabelle 11.

Imidostickstoff in	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Lauf. Nr.
Acetimidoäthyläther[2])	3·137	3·156	3·221	3·264	0·090	0·135	144
Propionimidoäthyläther	2·928	2·954	3·017	3·063	0·084	0·132	154
Isocapronimidoäthyläther	2·513	2·544	2·586	2·617	0·070	0·100	184
normalem, tertiärem Imid	3·740	3·776	3·877	3·962	0·139	0·220	

2. Imidokohlensäureäther.

Das Schema der Imidokohlensäureäther, $\begin{matrix} R-\ddot{O} \\ R-\ddot{O} \end{matrix}\!\!>C=NH$,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3198 (1911).

[2]) Der auf Störung der Konjugation berechnete Minderertrag muss bei steigendem Molekulargewicht ebenso wachsen, wie dies bei einer Exaltation der Fall ist. Ein Mittel der Werte zu nehmen erübrigt sich deshalb.

weist eine gekreuzte Konjugation zwischen der Imidbindung und den Nebenvalenzen der beiden Äthersauerstoffatome auf, derart, dass in eine jede Konjugation zwischen Äthersauerstoff und Imidbindung zwei Störungen eingreifen. Der Erfolg ist der gleiche wie in den soeben aufgeführten Verbindungen vom Typ des Acetimidoäthyläthers: beide Fälle ergeben die gleichen Mindererträge für den Imidstickstoff gegenüber dem normalen, tertiären Carbimstickstoff:

Tabelle 12.

Imidstickstoff	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Lauf. Nr.
C_2H_5-O C_2H_5-O > $C=NH$	3·051	3·087	3·148	3·181	0·089	0·129	155
$C_2H_5O-C=NH$ CH_3	3·137	3·156	3·221	3·264	0·090	0·135	144
normalem, tertiärem Imid	3·740	3·776	3·877	3·962	0·139	0·220	

3. Oxime und Oximäther.

Oxime, $R-C=N-OH$, und Oximäther, $R-C=N-O-R$,

sind Verbindungen, die wir an dieser Stelle einzureihen haben. Sie zeigen eine Konjugation zwischen der Imidbindung und den Nebenvalenzen des Hydroxyl-, bzw. Äthersauerstoffs, und lassen mithin eine Erhöhung der Stickstoffkonstanten gegenüber den Äquivalenten für normalen Imidstickstoff erwarten, sofern nicht etwa gehäufte Störung eine entgegengesetzte Wirkung herbeiführen würde. Im Falle des ungesättigten Äthersauerstoffs wären kraft dieser Eigenschaft höhere Konstanten zu erwarten.

Eine Störung dieser Art von Konjugation am seitlichen Kohlenstoffatom scheint dabei optisch von keinem Einfluss zu sein: Das ungestörte System der Aldoxime, $R-CH=N-O.H$, zeigt dieselben Werte wie das der einmal am seitlichen Kohlenstoffatom gestörten Ketoxime, $R-C(R_1)=N-O.H$.

Tabelle 13.

Imidstickstoff in	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Aldoximen, $R-CH=N.O.H$	3·877	3·918	0·170	0·238
Ketoximen, $R-C(R_1)=N.O.H$	3·813	3·873	0·168	0·241

In den Oximäthern, $R—C{=}N—O—R_1$, tritt der ungesättigtere Äthersauerstoff in Konjugation, wobei gleichzeitig eine Störung des Systems (R_1) eintritt.

Die Tabelle 14 enthält die Zusammenstellung der Oxime. Es findet naturgemäss ein kleines Ansteigen mit wachsendem Molekulargewicht statt; die Einzelzahlen kommen jedoch den Mittelwerten ziemlich nahe.

Der Mittelwert für Oxime ist in der kleinen Tabelle 15 mit denen für Imidstickstoff zusammengestellt. Was die geringe Differenz zwischen diesen und den Oximen betrifft, so sei nochmals betont, dass es sich um einen Vergleich zwischen tertiärem Imidstickstoff einerseits und anderseits Verbindungen mit sekundärem Imidstickstoff handelt, die richtigen Vergleichswerte also niedriger zu erwarten sind.

Tabelle 14.

Oxime, $C{=}N.O.H$.

Stickstoff in		H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta—H_\alpha$	H_γ-H_α	Lauf. Nr.
Acetaldoxim	B[1])	3·759	3·797	3·901	3·980	0·145	0·223	7
Propionaldoxim	E	3·934	—	4·092	—	0·161	—	21
„	T	3·807	3·857	3·973	—	0·169	—	
Isobutyraldoxim	B	3 823	3·868	—	4·084	—	0·249	31
„	T	3·984	4·042	4·176	—	0·195	—	
Isovaleraldoxim	B	3·979	4·026	—	4·224	—	0·242	43
„	T	3·861	3·916	4·037	—	0·179	—	
Methyläthylketoxim	T	3·848	3·900	4·015	—	0·170	—	32
Diäthylketoxim	B	3·778	3·824	—	4·013	—	0·232	44
„	T	3·696	3·746	3·850	—	0·157	—	
Methylpropyl-ketoxim	T	3·844	3·872	4·001	—	0·160	—	45
Methylbutylketoxim	T	3·854	3·910	4·024	—	0·173	—	63
Dipropylketoxim	B	3·876	3·927	—	4·132	—	0·251	82
„	T	3·681	3·841	3·862	—	0·182	—	
Methylisoamyl-ketoxim	B	3·998	4·050	—	4·247	—	0·239	83
„	T	3·893	3·939	4·039	—	0·149	—	
Summe:		65·279 : 17	62·241 : 16	47·821 : 12	24·680 : 6	20·269 : 12	1·436 : 6	
Mittel:		**3·840**	**3·890**	**3·983**	**4·113**	**0·169**	**0·234**	

Tabelle 15.

Stickstoff in	H_α	D	$H_\beta—H_\alpha$	$H_\gamma—H_\alpha$
tertiären Imiden	3·740	3·776	0·139	0·220
Oximen	3·840	3·890	0·169	0·234

[1]) B = Brühl; E = Eykman; T = Trapesonzjanz.

Isonitrile, $RN^{=C}$.

Nimmt man mit Nef in den Isonitrilen den Stickstoff dreiwertig und damit den Kohlenstoff zweiwertig an, so läge eine tertiäre Imidbindung vor, und wir müssten imstande sein, mit deren Hilfe die Äquivalente für zweiwertigen Kohlenstoff zu ermitteln.

Costa[1]) hat das Äthylcarbylamin untersucht, und nach seinen Angaben finden wir durch Subtraktion für den zweiwertigen Kohlenstoff:

Tabelle 16.

	H_α	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
$C_2H_5 - N = C$	16·453	16·701	16·856	0·248	0·403
$C_2H_5 + N^{=C}$	14·028	14·329	14·505	0·303	0·475
C''	2·425	2·372	2·351	— 0·055	— 0·072

also einmal fallende Äquivalente mit fallender Wellenlänge für die Refraktion und sehr bedeutende Minuswerte für die Dispersion, beides Tatsachen, die mit der Wirklichkeit in Widerspruch stehen.

Der Stickstoff als fünfwertig angenommen, ergäbe für:

	H_α	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
$N^{\equiv C}$	3·572	3·667	3·722	0·095	0·144

Das optische Verhalten — allerdings nur gemessen an diesem äusserst dürftigen Material — scheint demnach gegen die Annahme von Nef zu sprechen.

III. Stickstoff in Nitrilen.

Aus den Mittelwerten der in der Tabelle aufgeführten acht Verbindungen wurden in der früher angegebenen Weise die Konstanten für H_β, und damit für $H_\beta - H_\alpha$ graphisch interpoliert.

Die Werte für den dreifach an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff nähern sich der Grössenordnung nach mehr den Äquivalenten für die Amine als denen für den Imidstickstoff. Ganz besonders auffällig ist die dem Nitrilstickstoff eigentümliche, äusserst kleine Wirkung auf das Zerstreuungsvermögen. Doch besteht hier insoweit ein Analogon mit der Acetylenbindung, als ihr gegenüber der Acetylenbindung ebenfalls ein bedeutend kleineres Dispersions-Inkrement zukommt.

---

[1]) Costa, Gazz. chim. Ital. [I] **22**, 104 (1892). — Die Beobachtung von Gladstone an demselben Körper [Phil. Trans. **28**, 160 (1870)] liefert sehr viel niedrige Werte.

Tabelle 17.

Nitrile. $N \equiv C$.

Stickstoff in	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Laufende Nummer
Acetonitril	2·959	2·975	3·008	3·026	0·049	0·063	6
Propionitril	3·006	3·021	—	3·108	—	0·057	15
Milchsäurenitril	3·285	3·309	—	3·370	—	0·083	16
Malonitril	3·150	3·151	—	3·208	—	0·054	25
Capronitril	3·095	3·112	—	3·147	—	0·041	57
Campholennitril	3·011	3·032	3·073	3·083	0·060	0·058	117
Äthylencyanid	3·152	3·173	—	3·226	—	0·069	35
Cyanessigsäure-äthylester	3·155	3·168	3·213	3·219	0·055	0·056	40
Summa:	24·813:8	24·941:8	9·294:3 (3·098)	25·387:8	0·164:3 (0·053)	0·481:8	
Mittel:	3·102	3·118	***3·155***	3·173	***0·052***	0·060	

Sonderfälle.

Das Cyan $\begin{matrix} C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{matrix}$ ebenso wie die aromatischen Nitrile $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C - C \equiv N$ enthalten Konjugationen von mehrfachen Bindungen und liefern demgemäss anomale, erhöhte Werte.

In den von Brühl untersuchten tertiären Cyanamiden $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ R \end{matrix} N - C \equiv N$ liegt ein konjugiertes, zweimal gestörtes System zwischen Nitrilbindung und den Nebenvalenzen des Amidostickstoffs vor. In Übereinstimmung damit liefern die Körper für die Refraktion[1]) Daten, in denen sich eine Depression zum Ausdruck bringt.

Tabelle 18.

Stickstoff in	H_α	D
Dipropylcyanamid	2·811	2·831
Diisoamylcyanamid	2·914	2·926
Nitrilen	3·102	3·118

Stickstoff in Nitroverbindungen, in Nitriten und Nitraten.

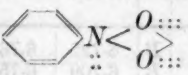
Aller Wahrscheinlichkeit nach liegen in allen drei Klassen von Verbindungen Gebilde vor, deren optische Äquivalente auf Grund gewisser Konjugationen beruhen.

Wenn wir uns den Brühlschen Schlussfolgerungen über diese Systeme[2]) anschliessen, so haben wir in den Nitrokörpern die Kon-

[1]) In den zahlenmässig kleinen Werten für die Dispersion herrschen Unstimmigkeiten.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 613 ff. (1898).

figuration $R-\underset{\vdots\vdots}{N}\left\langle\begin{matrix}O:::\\ \\ O:::\end{matrix}\right\rangle$ und mithin die konjugierte Stellung der Nebenvalenzen des Stickstoffatoms gegenüber den beiden Äthersauerstoffatomen. Aromatische Nitroverbindungen $\langle\!\!\bigcirc\!\!\rangle\underset{\vdots\vdots}{N}\left\langle\begin{matrix}O:::\\ \\ O:::\end{matrix}\right\rangle$ würden demnach ein System von gehäufter Konjugation darstellen.

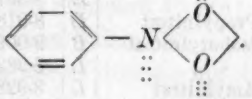


In den Nitriten $R-\underset{\vdots\vdots}{O}-N=O$ läge die Konjugation in der Nachbarstellung der Stickstoffdoppelbindung zu den Nebenvalenzen des Äthersauerstoffs, und in den Nitraten $R-O-\underset{\vdots\vdots}{O}-N=O$ träfen schliesslich die gleichen optischen Bedingungen zu, da die Nebenvalenzen gleiche Elemente gegeneinander konjugiert $(-\underset{\vdots\vdots}{O}-\underset{\vdots\vdots}{O}-)$ keine optische Wirkung erzielen[1]). Demnach dürfte der Betrag für die Gruppe NO_3 in den Nitraten den für die Gruppe NO_2 in den Nitriten nur um das Äquivalent für den Äthersauerstoff übertreffen[2]), was auch nach der Neuberechnung dieser Zahlen ganz gut zutrifft.

	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
Differenz für Gruppen $NO_3 - NO_2$	1·66	1·66	0·019
Konstanten für $O^<$	1·64	1·64	0·013

Nitramine, Alkylnitrourethane, Nitrosoverbindungen stellen nach den Ausführungen nur durch weitere Konjugation noch kompliziertere Systeme dar, die ganz ausserhalb dieser Betrachtung fallen.

Nun sind aber einmal gerade optische Bestimmungen von Nitrokörpern mitunter von besonderem Interesse, und andererseits stellen die Konstanten für die Gruppe NO_2 und NO_3 in den Nitroverbindungen, den Nitriten und Nitraten auf Grund der Konjugationsverhältnisse keine variabeln Grössen dar, solange nicht die Gruppe NO_2 oder NO_3 wieder in eine neue konjugierte Stellung gebracht wird, wie z. B. in den aromatischen Nitrokörpern $\langle\!\!\begin{matrix}-\\ =\end{matrix}\!\!\rangle-\underset{\vdots\vdots}{N}\left\langle\begin{matrix}\overset{\vdots\vdots}{O}\\ \\ \underset{\vdots\vdots}{O}\end{matrix}\right\rangle$.



Schliesslich ist gerade für die wichtigen Nitrokörper von Konowaloff[3]) die optische Untersuchung für eine aliphatische Reihe ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3203 (1911).
[2]) Brühl, loc. cit.
[3]) Bull. **16**, 660 (1896) Ref.

Tabelle 19.

Nitrokörper[1]).

Gruppe NO_2 in		H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Laufende Nummer
Nitromethan	*B*	6·725	6·767	6·889	7·003	0·165	0·279	4
„	*L*	6·709	6·757	6·872	—	0·164	—	
Nitroäthan	*B*	6·611	6·626	—	6·870	—	0·259	9
„	*L*	6·591	6·639	6·749	—	0·158	—	
Nitropropan	*B*	6·433	6·479	—	6·687	—	0·252	22
Nitroisopentan	*B*	6·510	6·558	—	6·780	—	0·264	46
Mittel:		**6·605**	**6·638**	***6·750***	**6·835**	***0·145***	**0·264**	
2-Nitrohexan	*K*		6·507					
2-Nitroheptan	„		6·469					
2-Nitrooctan	„		6·609					
2-Nitrodiisobutyl	„		6·799					
2-Nitrodiisoamyl	„		6·524					
Mittel:			**6·582**					

Tabelle 20.

Nitrite.

Gruppe NO_2 in		H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Laufende Nummer
Propylnitrit	*L*	7·235	7·296	7·437	—	0·202	—	23
Isobutylnitrit	*B*	7·280	7·335	7·477	7·617	0·197	0·335	34
„	*L*	7·288	7·348	7·493	—	0·205	—	
Isoamylnitrit	*B*	7·390	7·444	—	7·721	—	0·328	47
„	*L*	7·267	7·332	7·377	—	0·210	—	
Mittel:		**7·292**	**7·351**	**7·446**	**7·669**	**0·204**	**0·332**	

Tabelle 21.

Nitrate.

Gruppe NO_3 in		H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$	Laufende Nummer
Äthylnitrat	*B*	8·912	8·937	—	9·216	—	0·304	10
„	*L*	8·897	8·951	9·088	—	0·191	—	
Propylnitrat	*L*	8·918	8·980	9·116	—	0·198	—	24
Isobutylnitrat	*B*	9·009	9·064	9·205	9·326	0·196	0·315	34
„	*L*	8·982	9·044	9·184	—	0·202	—	
Amylnitrat	*L*	8·928	8·980	9·033	—	0·205	—	
Isoamylnitrat	*B*	9·016	9·073	—	9·326	—	0·307	48
Mittel:		**8·952**	**9·004**	**9·125**	**9·289**	**0·198**	**0·309**	

[1]) In diesen und den folgenden Reihen sind Körper von Brühl [*B*] loc. cit., Löwenherz [*L*] [Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 558 (1890)] und Konowaloff [*K*] [Bull. **16**, 660 (1896) Ref.] aufgeführt.

öffentlicht worden, allerdings nur für die Linie D, die aber eine wenn auch beschränkte Kontrolle für die Brühlschen Reihen bietet.

So werden an dieser Stelle auch die mit den neuen Atomrefraktionen abgeleiteten Konstanten für (aliphatische) Nitrokörper, Nitrite und Nitrate wiedergegeben, ohne allerdings — der Voraussetzung als Konjugationswerte zunächst — in die Zusammenstellung Aufnahme zu finden.

Von vornherein zu erwarten ist, dass bei doppelt gebundenen Elementen, welche sonst sich in optischer Hinsicht als ungesättigt erweisen können, sich keine Nebenvalenzen bestätigen. Als Anhalt hierzu kann das kumulierte System des Dipropylcarbimids:

$$C_3H_7 - N = C = N \cdot C_3H_7$$

dienen, dessen optische Werte keinerlei Anomalität aufweisen.

Gar nicht eingegangen wurde bisher darauf, ob Elemente, welche in mehrern Valenzstufen in Verbindung stehen und als solche über freie Valenzen verfügen, in allen diesen Valenzstufen befähigt sind, in konjugierter Stellung Exaltationen hervorzurufen; oder ob etwa diese Eigenschaft in der niedersten Stufe am meisten ausgeprägt ist, um in der höchsten, wo völlige Absättigung herrscht, ganz zu verschwinden.

Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff sind zumeist feste Körper; ob fünfwertiger Stickstoff in den Nitroverbindungen und Carbylaminen vorliegt, ist zum mindesten zweifelhaft. Jedenfalls scheint der Stickstoff mit seiner ausgeprägten Vorliebe zur Dreiwertigkeit nicht das geeignete Element zur Entscheidung dieser Frage zu sein.

Hierzu wäre vielleicht die vergleichende Untersuchung der Atomkonstanten des Schwefels weit geeigneter; und es soll auch diese Frage noch eingehender behandelt werden, wenn mit den Konstanten des Schwefels diese Neuaufstellung der Atomrefaktionen und Dispersionen zum Abschluss gebracht werden wird.

Zusammenfassung.

Gemäss unsern Betrachtungen verbleiben für den Stickstoff fünferlei Konstanten, deren zahlenmässige Grösse frei von jedem auf Konjugationsverhältnissen beruhenden Einfluss ist. Es wären dies die Äquivalente für primären, sekundären und tertiären Amidostickstoff in aliphatischen Verbindungen[1]) und weiter die Konstanten für den doppelt an Kohlenstoff gebundenen tertiären Carbimstickstoff

[1]) Für Hydrazine, Hydroxylamine ist der entsprechende Wert für Amidostickstoff einzusetzen.

sowie die für dreifach an Kohlenstoff gebundenen Nitrilstickstoff, in welch' beiden Fällen das Inkrement für doppelte und dreifache Bindung analog dem Carbonylsauerstoff in diese Werte einberechnet ist. Diese Konstanten führt die Tabelle 22 auf.

Als auf Konjugation beruhende Werte, die eine Konstanz so lange zeigen, als sie mit aliphatischen Reihen gebunden sind, wären die Gruppenwerte für Nitroverbindungen, Nitrite und Nitrate hervorzuheben, denen sich unter der gleichen Bedingung mit angenäherter Konstanz die Werte für die Oxime anschliessen. In allen übrigen Fällen wird man auf solche Mittelwerte verzichten müssen.

Tabelle 22.

Zusammenstellung der Stickstoffäquivalente.

Stickstoff in	Symbol	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
primären Aminen	H_2N-C	2·309	2·322	2·368	2·397	0·059	0·086
sekundären Aminen	$HN-(C)_2$	2·478	2·502	2·561	2·605	0·086	0·119
tertiären Aminen	$N-(C)_3$	2·808	2·840	2·940	3·000	0·133	0·186
Imiden (tertiär)	$C-N=C$	3·740	3·776	3·877	3·962	0·139	0·220
Nitrilen	$N\equiv C$	3·102	3·118	3·155	3·173	0·052	0·060

Über Kationkatalyse.

(I. Mitteilung.)

Von

Bror Holmberg.

(Eingegangen am 24. 11. 11.)

1. Einleitung.

Die Zersetzungen der beiden stereoisomeren Dibrombernsteinsäuren durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien sind schon mehrmals untersucht worden. Das Ziel der meisten dieser Untersuchungen war indessen die Feststellung der Natur der kohlenstoffhaltigen Spaltungsprodukte, und nur wenige Forscher berücksichtigten den zeitlichen Verlauf der Zersetzungen. Quantitative Messungen der Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung aus den Dibrombernsteinsäuren in rein wässerigen Lösungen bei 50°, sowie betreffs der Mesosäure[1]) auch bei andern Temperaturen, hat van 't Hoff[2]) angestellt, und diese Untersuchung, welche ja zu den klassischen kinetischen Arbeiten van 't Hoffs gehört, hat unter anderm ergeben, dass die racemische Säure viel schneller als die Mesosäure zerfällt. Dass dies auch in alkalischen und neutralen Lösungen der Fall ist, geht qualitativ aus Untersuchungen von W. Lossen und seinen Mitarbeitern hervor[3]).

Im Zusammenhang mit einer Bestimmung der Affinitätskonstanten der Dihalogenbernsteinsäuren[4]) machte ich unlängst auch einige Versuche über die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung aus diesen Säuren, und wenn auch diese Versuche von kinetischem Standpunkt nur orientierend waren, ergaben sie doch einige Resultate,

[1]) Gemäss neulich erschienenen Mitteilungen [Al. Mc Kenzie, Proceedings of the Chem. Soc. of London **27**, 150 (1911) und B. Holmberg, Svensk kemisk Tidskrift **23**, 128 (1911)] ist die bei 256° schmelzende Dibrombernsteinsäure nicht in optisch aktive Komponenten spaltbar, also Mesoform, während die bei 167° schmelzende Säure, die früher so genannte Isodibrombernsteinsäure, sich in aktive Formen zerlegen lässt und also Racemform ist.

[2]) Studien zur chemischen Dynamik (bearbeitet von E. Cohen), S. 117 und 131 (1896).

[3]) Siehe weiter unten.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **84**, 145 (1911).

welche exaktere Messungen sehr wünschenswert erscheinen liessen. Zuerst beabsichtigte ich dann, die Zersetzungen in alkalischen Lösungen zu studieren, wobei in erster Linie die Verhältnisse bei den beiden stereoisomeren Dibrombernsteinsäuren untersucht und verglichen werden sollten. Ein besonderes Interesse kam der racemischen Säure zu, weil es mir wegen der grossen Geschwindigkeit der alkalischen Zersetzung dieser Säure möglich schien, dass diese Reaktion eine neue Methode zur Bestimmung von Hydroxylionkonzentrationen sollte darbieten können. Schon die ersten Versuche zeigten indessen, dass hier ganz aussergewöhnliche Verhältnisse obwalten, indem die Geschwindigkeitskonstanten nicht nur von den Anfangskonzentrationen, sondern auch von der Natur der Base abhängig zu sein schienen. Bei weitern Untersuchungen wurde gefunden, dass es die Metallionkonzentration ist, welche die Geschwindigkeit bestimmt, indem die Konstante — wenigstens in dem untersuchten Konzentrationsgebiet — proportional der Kubikwurzel aus der Metallionkonzentration ist. Hier liegt also ein Fall von Katalyse vor, welcher sich entschieden von der Wasserstoffionkatalyse unterscheidet, denn bei dieser Art Katalyse sind ja gewöhnlich die Geschwindigkeitskonstanten der Konzentration des Wasserstoffions direkt proportional. Auch von der „Neutralsalzwirkung" unterscheidet sich das neue Phänomen erheblich, indem Anionen praktisch ohne Einfluss sind, und auch weil die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Natur und Konzentration des Kations ganz andern Gesetzen folgt, als bei der meist kleinen Einwirkung von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen der Fall ist.

Ein eingehender Vergleich zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der isomeren Dihalogenbernsteinsäuren, und die Frage, ob eine dieser Reaktionen zur Bestimmung von Hydroxylionkonzentrationen verwendet werden kann, kann natürlich erst in Angriff genommen werden, wenn die Gesetze dieser neuen katalytischen Phänomene hinreichend klargestellt sind. Schon die Kationkatalyse an und für sich ist indessen aus mehrern Gesichtspunkten einer eingehenden Untersuchung wohl wert, und diese Mitteilung über einige mit der racemischen Dibrombernsteinsäure gewonnene Resultate ist daher nur als das erste Glied einer ziemlich umfassend geplanten Arbeit anzusehen.

2. Ordnung und chemische Natur der Reaktion.

Die eingehendsten Untersuchungen über das Verhältnis der racemischen Dibrombernsteinsäure gegen Wasser und Basen verdanken wir W. Lossen und seinen Mitarbeitern. Aus ihren Arbeiten geht hervor,

dass bei Einwirkung von 2 Äquiv. Base auf Salze der racemischen Dibrombernsteinsäure in der Siedehitze sowohl als bei gewöhnlicher Temperatur glatt Bromwasserstoff abgespaltet und Acetylendicarbonsäure gebildet wird[1]). Beim Erhitzen rein wässeriger Lösungen der Säure[2]) oder ihrer neutralen Salze[3]) verlaufen gleichzeitig drei Reaktionen, nämlich: I. Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von Bromfumarsäure, II. Hydrolyse unter Bildung von Bromwasserstoff und Dioxybernsteinsäure (hauptsächlich Traubensäure, aber auch ein wenig Mesoweinsäure) und III. Aufnahme von Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure und Bildung von Acetaldehyd. Bei gewöhnlicher Temperatur geben die neutralen Salze dieselben Produkte, aber Dioxybernsteinsäuren entstehen dabei in verhältnismässig geringern Mengen als in der Hitze (Lossen und Reich).

In meinen kinetischen Versuchen kam ein Äquivalent Base zur Einwirkung auf ein Mol neutrales Salz (siehe indessen Tabelle 13 und 14), und wie der folgende Versuch zeigt, entsteht dabei Bromfumarsäure: 250 ccm 0·0992-norm. Baryt (= 3 . 0·0083 g-Äquiv.) wurden mit 2·28 g (= 2 . 0·0083 g-Äquiv.) Säure versetzt und bei 25° gehalten. Nach fünf Tagen wurden 20 ccm 1-norm. Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die Lösung bei 25° zur Trockenheit eingedunstet. Die feste Masse wurde mit Essigester extrahiert, und nach Abdunsten des Essigäthers zuerst an der Luft und schliesslich im Exsikkator wurden 1·6 g schwach rötliche, feste Substanz erhalten. Nach neuem Auflösen in Essigester und Fällen mit Petroleumäther wurde eine farblose kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 175—176° erhalten.

0·3048 g verbrauchten zum Neutralisieren 34·11 ccm 0·08813-norm. Natron. Äquivalentgewicht ber. 98 — gef. 101.

Die titrierte Lösung wurde dann mit 34·00 ccm derselben Natronlauge versetzt und ca. 30 Stunden bei 80° gehalten, wonach mit 11·40 ccm 0·1303-norm. Chlorwasserstoffsäure und Phenolphtalein zurücktitriert wurde. Umschlag etwas unscharf. Gemäss der Gleichung:

$$NaOCOCH:CBrCOONa + NaOH = NaOCOC:CCOONa + NaBr + H_2O$$

sollten 17·74 ccm Natron verbraucht werden — gefunden 17·15 ccm.

Wenn also die erhaltene Säure nicht völlig rein war, so ist es ja doch unzweifelhaft, dass sie zum allergrössten Teil aus Bromfumarsäure bestand.

[1]) W. Lossen, Lieb. Ann. **272**, 127 (1893).

[2]) W. Lossen und W. Riebensahm, Lieb. Ann. **292**, 295 (1896).

[3]) W. Lossen und E. Reisch, Lieb. Ann. **300**, 5 (1898).

Da die Lösungen in den unten beschriebenen Versuchen mit Kalk und Baryt während der Reaktionen völlig klar geblieben sind, und da auch alle gemessenen Serien gute Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegeben haben, besteht augenscheinlich der hier gemessene Reaktionsverlauf in Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von Bromfumarsäure, und keine der beiden andern Reaktionen hat in den gemachten Serien Zeit genug gehabt, sich in irgend einer Weise merkbar zu machen.

Man könnte ja meinen, dass die primäre und direkt gemessene Reaktion in einer Verseifung unter Bildung von Bromäpfelsäure bestehe:

$$OCOCHBr.CHBrCOO + OH = OCOCH(OH).CHBrCOO + Br,$$

aber Bromäpfelsäure reagiert wie andere Halogenhydrine sehr leicht mit Basen[1]) unter Bildung von einem innern Äther, der sogenannten Fumarylglycidsäure, und nicht von Bromfumarsäure.

Die stoffliche Seite der hier in Frage stehenden Reaktion muss also durch die Gleichung:

$$OCOCHBr.CHBrCOO + OH = OCOCH:CBrCOO + Br + H_2O$$

repräsentiert werden, und wie schon oben erwähnt ist die Reaktion auch gemäss dem zeitlichen Verlauf bimolekular.

3. Präparate, Methodik usw.

Die zu dieser Untersuchung verwendete racemische Dibrombernsteinsäure war in derselben Weise dargestellt und gereinigt, wie das zu den Leitfähigkeitsmessungen gebrauchte Präparat[2]), und dasselbe gilt von dem gebrauchten Wasser. Die Natronlauge wurde aus Natriumamalgam und reinstem Wasser, die Kalklösung aus reinem gebrannten Kalk und die Baryt- und Kalilösungen aus den entsprechenden Basehydraten dargestellt. Die Titer der Laugen wurden gegen racemische Dibrombernsteinsäure und, zum Vergleich, auch gegen gewöhnliche Bernsteinsäure gestellt. Pipetten, Büretten usw. waren natürlich sorgfältig geeicht, und alle Gefässe nach Entfetten mit Bichromat + Schwefelsäure eben vor dem Gebrauch jedesmal mit Wasserdampf ausgeblasen.

Die Messungen wurden in folgender Weise angestellt. Ein gewöhnlich 100 ccm fassender Erlenmeyerkolben aus Jenaglas wurde während ca 10 Minuten mit kohlensäurefreier Luft ausgespült, und dann abgemessene Volumina Wasser (wenn erforderlich) und Lauge eingegossen. Der mit gut passendem Korkpfropfen geschlossene Kolben wurde im

[1]) W. Lossen und H. Dueck, Lieb. Ann. **348**, 290 (1906).

[2]) Siehe S. 147, Anm. 4.

Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht, und als die Reaktion beginnen sollte, wurde der Kork einen Augenblick weggenommen und die in einem Platinschiffchen abgewogene, berechnete Menge fein pulverisierte Säure zusammen mit dem Schiffchen eingeworfen. Durch Umschütteln wurde die Säure gelöst, was sehr schnell vor sich ging, so dass die ganze Operation nach einiger Übung nur 5—6 Sekunden dauerte. Durch Abzug von 3 Sekunden wurde übrigens dafür korrigiert. Wenn die Reaktion gehemmt werden sollte, wurde der erste Pfropfen durch einen andern durchbohrten ersetzt, in deren Bohrung ein zu einem dünnwandigen Kölbchen ausgeblasenes Probierrohr eingepasst war. In dieses Kölbchen kamen 2 ccm ca. 0·5-norm. Chlorwasserstoffsäure, welche durch Zerstechen des Kölbchens mit einem Glasstab in das Reaktionsgemisch eingebracht wurde. Die dadurch sauer gemachte Lösung, welche sich auch beim längern Stehen nicht merkbar änderte, wurde nach Abspülen des Kölbchens und des Glasstabes mit 0·1-norm. Lauge zurücktitriert. Ehe das Kölbchen mit der Chlorwasserstoffsäure in den Reaktionskolben eingesetzt wurde, war es auf ungefähr dieselbe Temperatur gebracht, welche in dem Reaktionsgemisch herrschte, damit keine Temperaturänderung darin herbeigebracht werden sollte. Das Unterbrechen der Reaktion kann als momentan angesehen werden, und da, wie erwähnt, auch das Ingangsetzen sehr schnell vor sich ging, konnten bequem auch nur 2 Minuten dauernde Versuche angestellt werden. Dagegen gelang es nicht, sicher reproduzierbare Werte zu erhalten, wenn die Reaktion nur eine Minute im Gang sein sollte.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

a die Anfangskonzentration des racemisch-dibrombernsteinsauren Salzes in Mol/Liter.

b die Anfangskonzentration der Base in g-Äquiv./Liter.

x die Molarität des gebildeten bromfumarsauren Salzes oder die Normalität des gebildeten Bromids.

t die Zeit in Minuten.

C die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung:

$$C = \frac{1}{t}\,\frac{x}{a(a-x)} \quad \text{oder} \quad = \frac{1}{t(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

C_{Na} usw. die für das betreffende Metall charakteristische Konstante, welche, wie unten gezeigt werden wird, durch die Gleichung, z. B. für Natrium:

$$C = C_{Na}[Na^{\cdot}]^{1/3}$$

definiert ist.

ba und ca bedeuten natürlich ein g-Äquiv. Baryum, bzw. Calcium.

4. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Zersetzung der racemischen Dibrombernsteinsäure in alkalischen Lösungen zu ermitteln, wurden Messungen mit Natron und Baryt bei drei verschiedenen Temperaturen gemacht.

Tabelle 1.

Lösungen aus 0·2000 g Säure und 23·63 ccm 0·09198-norm. Natron.
$a = b = 0{\cdot}03066$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}09198$. Temp. $+19{\cdot}4°$.

t	x	$a-x$	C
6	0·00526	0·02540	1·13
20	0·01283	0·01783	1·17
71	0·02161	0·00905	1·10
			$C = 1{\cdot}13$

Mit $C_{Na}^{25} = 4{\cdot}43$ (siehe S. 155) berechnet man für $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}09198$ bei $+25{\cdot}0°$: $C = 4{\cdot}43\,[Na^{\cdot}]^{1/3} = 2{\cdot}00$.

Tabelle 2.

Lösungen wie in Tabelle 1. $a = b = 0{\cdot}03066$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}09198$. Temp. $+30{\cdot}0°$.

t	x	$a-x$	C
3	0·00633	0·02433	2·83
9	0·01368	0·01698	2·92
25	0·02108	0·00958	2·87
			$C = 2{\cdot}87$

Eine Zusammenstellung der C-Werte bei den verschiedenen Temperaturen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

$a = b = 0{\cdot}03066$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}09198$.

Temp.	$C_{ger.}$	$C_{ber.}$
19·4°	1·13	—
25·0	2·00	—
30·0	2·87	3·27

Die Arrhenius-van't Hoffsche Gleichung:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = A \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

gibt für $C^{19{\cdot}4°} = 1{\cdot}13$ und $C^{25°} = 2{\cdot}00$; $A = 8880$. Mit diesem Wert auf A erhält man dann den oben angeführten Wert auf $C^{30°}$, also keine gerade gute Übereinstimmung.

Tabelle 4.

Lösungen aus 0·3007 g Säure, 31·04 ccm 0·10530-norm. Baryt und 4·00 ccm Wasser
$a = b = 0{\cdot}03109$. $[ba'] = 0{\cdot}09327$. Temp. $+18{\cdot}8°$.

t	x	$a-x$	C
3	0·00806	0·02303	3·75
7	0·01376	0·01733	3·65
14	0·01914	0·01195	3·68
26	0·02328	0·00781	3·69
			$C = 3{\cdot}69$

Tabelle 5[1]).

Lösungen aus ca. 0·25 g Säure und berechneter Menge 0·09328-norm. Baryt.
$a = b = 0{\cdot}03109$. $[ba'] = 0{\cdot}09328$. Temp. $+25{\cdot}0°$.

t	x	$a-x$	C
2	0·00876	0·02233	6·31
4	0·01355	0·01754	6·21
8	0·01888	0·01221	6·22
16	0·02350	0·00759	6·23
32	0·02672	0·00437	6·15
			$C = 6{\cdot}22$

Tabelle 6.

Lösungen wie in Tabelle 5. $a = b = 0{\cdot}03109$. $[ba'] = 0{\cdot}09328$. Temp. $+30{\cdot}0°$.

t	x	$a-x$	C
2	0·01186	0·01923	9·92
4	0·01704	0·01405	9·75
8	0·02208	0·00901	9·85
16	0·02582	0·00527	9·85
32	0·02819	0·00290	9·77
			$C = 9{\cdot}83$

Tabelle 7.

$a = b = 0{\cdot}03109$. $[ba'] = 0{\cdot}09327$.

Temp.	$C_{ber.}$	$C_{ber.}$
18·8°	3·69	—
25·0	6·22	—
30·0	9·83	9·33

Die Konstante der Temperaturgleichung berechnet sich hier aus den Werten auf $C^{18{\cdot}8}$ und C^{25} zu $A = 7320$. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem C^{30} nicht gut. Sehr bemerkenswert ist es, dass die Temperaturgleichung zu grossen Wert auf C^{30} für Natron, aber zu kleinen auf C^{30} für Baryt gibt. Offenbar ist die Einwirkung der Temperatur auf den katalytischen Effekt der Metallionen nicht dieselbe bei verschiedenen Metallen (vgl. Kapitel 8).

[1]) Bei den Ausführungen der Messungen in den Tabellen 5, 6, 9, 11, 12 und 22 war mir Herr Kand. Hj. Johansson behilflich, wofür ich ihm bestens danke.

5. Einfluss der Kationkonzentration auf die Geschwindigkeit.

Wie schon früher erwähnt, scheint die Geschwindigkeitskonstante von der Anfangskonzentration abhängig zu sein. Durch Variieren des Verhältnisses zwischen der Konzentration des rac.-dibrombernsteinsauren Salzes und der Base wurde gefunden, dass nur die Kationkonzentration für die Grösse der Geschwindigkeitskonstante bestimmend ist, und dies gemäss einer — mathematisch — sehr einfachen Formel, indem:

$$C = C_M . [M^{\cdot}]^{1/3},$$

wo C_M eine für jedes Metall charakteristische Konstante ist. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde am eingehendsten bei Natrium geprüft. Temp. = 25·0°[1]).

Tabelle 8.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 19·31 ccm 0·11260-norm. Natron und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01222$ $\quad [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}03666$

t	x	$a-x$	C
7	0·00140	0·01082	1·51
20	0·00328	0·00894	1·50
60	0·00640	0·00582	1·50
180	0·00945	0·00277	1·55
			$C = 1{\cdot}51$

Tabelle 9.

Lösungen aus 0·1766 g Säure, 17·05 ccm 0·11260-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01727$ $\quad [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}05181$

t	x	$a-x$	C
4	0·00176	0·01551	1·64
12	0·00432	0·01295	1·61
30	0·00787	0·00940	1·62
64	0·01125	0·00602	1·69
			$C = 1{\cdot}64$

Tabelle 10.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 19·31 ccm 0·11260-norm. Natron und 10·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02473$ $\quad [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}07419$

t	x	$a-x$	C
4	0·00377	0·02096	1·82
12	0·00895	0·01578	1·91
30	0·01425	0·01048	1·83
64	0·01840	0·00633	1·84
			$C = 1{\cdot}85$

[1]) Wo nichts anderes gesagt wird, ist die Temperatur immer + 25·0°.

Tabelle 11.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 19·31 ccm 0·11260-norm. Natron und 4·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}03109$ $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}09327$

t	x	$a-x$	C
4	0·00613	0·02496	1·98
12	0·01290	0·01819	1·90
64	0·02473	0·00636	1·96
			$C = 1{\cdot}95$

Tabelle 12.

Lösungen aus ca. 0·30 g Säure und berechneter Menge 0·11260-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}03753$ $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}11260$

t	x	$a-x$	C
2	0·00496	0·03257	2·03
4	0·00894	0·02859	2·08
8	0·01436	0·02317	2·07
16	0·02112	0·01641	2·14
32	0·02675	0·01078	2·07
64	0·03107	0·00646	2·00
			$C = 2{\cdot}07$

Tabelle 13.

Lösungen aus 0·2500 g Säure und 20·11 ccm 0·11260-norm. Natron.

$a = 0{\cdot}04504$ $b = 0{\cdot}02252$ $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}11260$

t	x	$a-x$	$b-x$	C
4	0·00683	0·03821	0·01569	2·19
12	0·01394	0·03110	0·00858	2·20
32	0·01993	0·02511	0·00259	2·19
				$C = 2{\cdot}19$

Tabelle 14.

Lösungen aus 0·2000 g Säure und 25·74 ccm 0·11260-norm. Natron.

$a = 0{\cdot}02815$ $b = 0{\cdot}05630$ $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}11260$

t	x	$a-x$	$b-x$	C
3	0·00805	0·02010	0·04825	2·16
7	0·01461	0·01354	0·04169	2·19
15	0·02126	0·00689	0·03504	2·21
30	0·02577	0·00238	0·03053	2·20
				$C = 2{\cdot}19$

Eine Zusammenstellung der Resultate dieser Messungen zeigt:

Tabelle 15.

a	b	$[Na^{\cdot}]$	C	$C_{Na} = C.[Na^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01222	0·01222	0·03666	1·51	4·54
0·01727	0·01727	0·05181	1·64	4·40
0·02473	0·02473	0·07419	1·85	4·40
0·03109	0·03109	0·09327	1·95	4·30
0·03753	0·03753	0·11260	2·07	4·29
0·04504	0·02252	0·11260	2·19	4·53
0·02815	0·05630	0·11260	2·19	4·53
				$C_{Na} = 4{\cdot}43$

6. Einfluss von gleichionigem Neutralsalz.

Während der Zersetzung der rac.-Dibrombernsteinsäure durch Alkali verschwinden Hydroxyl- und Dibrombernsteinsäureanionen, und entstehen Brom- und Bromfumarsäureanionen. Da jedoch gute Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden können, ist es wahrscheinlich, dass Anionen keinen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausüben können, und Zusatz von mit der Base gleichionigem Neutralsalz soll also nur eine Vergrösserung der Kationkonzentration bewirken. Die folgenden Versuche mit Natriumchlorid, Natriumnitrat und Natriumsulfat bestätigen diese Voraussage. Zu bemerken ist allerdings, dass die zugesetzten Mengen Salz kleiner sind als bei Untersuchungen über Neutralsalzwirkung, z. B. bei Estersaponifikationen, gewöhnlich ist, und dass eine kleine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten mit gutem Willen gespürt werden kann.

Tabelle 16.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 19·31 ccm 0·11260-norm. Natron und 10·00 ccm 0·1037-norm. *NaCl*.

$a = b = 0{\cdot}02473$ $\quad [NaCl] = 0{\cdot}0354$ $\quad [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1096$

t	x	$a-x$	C
4	0·00434	0·02039	2·15
12	0·00960	0·01513	2·14
30	0·01518	0·00955	2·14
64	0·01883	0·00590	2·02
			$C = 2{\cdot}11$

$$C_{N_a} = 2{\cdot}11 : \sqrt[3]{0{\cdot}1096} = 4{\cdot}41.$$

Tabelle 17.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 23·64 ccm 0·09198-norm. Natron und 10·00 ccm 0·1051-norm. $NaNO_3$.

$a = b = 0{\cdot}02154$ $\quad [NaNO_3] = 0{\cdot}0313$ $\quad [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}0959$

t	x	$a-x$	C
4	0·00334	0·01820	2·13
12	0·00741	0·01413	2·03
30	0·01233	0·00921	2·07
64	0·01602	0·00552	2·10
			$C = 2{\cdot}08$

$$C_{N_a} = 2{\cdot}08 : \sqrt[3]{0{\cdot}0959} = 4{\cdot}54.$$

Tabelle 18.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 23·64 ccm 0·09198-norm. Natron und 10·00 ccm 0·1105-norm. Na_2SO_4.

$a = b = 0{\cdot}02154$ $[Na_2SO_4] = 0{\cdot}0164$ $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}0974$

t	x	$a-x$	C
6	0·00465	0·01689	2·13
20	0·01031	0·01123	2·13
60	0·01580	0·00574	2·13
			$C = 2{\cdot}13$

$$C_{N_a} = 2{\cdot}13 : \sqrt[3]{0{\cdot}0974} = 4{\cdot}63.$$

7. Einfluss verschiedener Kationen.

Tabelle 19.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 22·17 ccm 0·09806-norm. Kali und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01718$ $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}05155$

t	x	$a-x$	C
6	0·00242	0·01476	1·59
15	0·00502	0·01216	1·60
40	0·00883	0·00835	1·54
90	0·01200	0·00518	1·50
			$C = 1{\cdot}56$

Tabelle 20.

Lösungen aus ca. 0·23 g Säure und berechneter Menge 0·09806-norm. Kali.

$a = b = 0{\cdot}03269$ $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}09806$

t	x	$a-x$	C
3	0·00511	0·02758	1·89
7	0·00966	0·02303	1·83
15	0·01565	0·01704	1·87
30	0·02084	0·01185	1·79
			$C = 1{\cdot}85$

Das Resultat dieser Messungen mit Kaliumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 21.

$a = b$	$[K^{\cdot}]$	C	$C_K = C \cdot [K^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01718	0·05155	1·56	4·19
0·03269	0·09806	1·85	4·01
			$C_K = 4{\cdot}10$

Tabelle 22.

Lösungen aus 0·2145 g Säure, 25·00 ccm 0·09328-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01727$ $[ba'] = 0{\cdot}05182$

t	x	$a-x$	C
4	0·00458	0·01269	5·22
8	0·00707	0·01020	5·02
12	0·00877	0·00850	4·98
30	0·01254	0·00473	5·12
			$C = 5{\cdot}09$

In Tabelle 5 ist bei derselben Temperatur $C = 6{\cdot}22$ für $a = b = 0{\cdot}03109$ und $[ba'] = 0{\cdot}09328$. Für Baryumion als Katalysator bekommt man also:

Tabelle 23.

$a = b$	$[ba']$	$[Ba'']$	C	C_{ba}	C_{Ba}
0·01727	0·05182	0·02591	5·09	13·65	17·20
0·03109	0·09328	0·04664	6·22	13·71	17·28
				$C_{ba} = 13{\cdot}68$	$C_{Ba} = 17{\cdot}24$

Tabelle 24.

Lösungen aus 0·1100 g Säure, 37·31 ccm 0·03205-norm. Kalk und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}005155$ $[ca'] = 0{\cdot}01547$

t	x	$a-x$	C
6	0·000987	0·004168	7·66
18	0·002069	0·003086	7·23
70	0·003735	0·001420	7·29
			$C = 7{\cdot}39$

Tabelle 25.

Lösungen aus ca. 0·11 g Säure und berechneter Menge 0·03205-norm. Kalk.

$a = b = 0{\cdot}01068$ $[ca'] = 0{\cdot}03205$

t	x	$a-x$	C
3	0·00245	0·00823	9·29
6	0·00397	0·00671	9·23
12	0·00588	0·00480	9·56
30	0·00802	0·00266	9·41
60	0·00916	0·00152	9·40
			$C = 9{\cdot}38$

Das Resultat für Calciumion als Katalysator ist also:

Tabelle 26.

$a = b$	$[ca']$	$[Ca'']$	C	C_{ca}	C_{Ca}
0·005155	0·01547	0·00774	7·39	29·66	37·36
0·01068	0·03205	0·01603	9·38	29·53	37·20
				$C_{ca} = 29{\cdot}60$	$C_{Ca} = 37{\cdot}28$

Eine Zusammenstellung der „Katalysekonstanten" der verschiedenen Metallionen zeigt, dass das Calciumion das wirksamste ist, und dass erhebliche Unterschiede auch zwischen der Einwirkung so nahe verwandter Metalle wie Calcium und Baryum stattfinden können. Im übrigen möchte ich nicht diese Zahlen weiter diskutieren, ehe ein grösseres Beobachtungsmaterial vorliegt.

$C_{Na}^{25} = 4{\cdot}43 \qquad C_{K}^{25} = 4{\cdot}10 \qquad C_{ca}^{25} = 29{\cdot}60 \qquad C_{ba}^{25} = 13{\cdot}68.$

8. Einfluss der Temperatur auf die Metallionkatalyse.

Wie in Kapitel 4 gezeigt worden ist, folgen die Geschwindigkeitskonstanten der rac. Dibrombernsteinsäurezersetzung nicht der Arrhenius-van 't Hoffschen Temperaturfunktion. Da dieses vielleicht darauf beruhen könnte, dass die Gleichung $C = C_M[M^{\cdot}]^{1/3}$ zufällig nur bei 25° gültig ist, wurden einige Serien bei verschiedenen Temperaturen gemessen, welche indessen zeigen, dass diese Formel auch bei ca. 19 und bei 30° den Verhältnissen entspricht.

Tabelle 27.

Lösungen aus 0·1800 g Säure, 18·58 ccm 0·10530-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.
$a = b = 0{\cdot}01690$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}05071$. Temperatur $+ 18{\cdot}8°$.

t	x	$a - x$	C
4	0·00284	0·01406	2·99
12	0·00639	0·01051	3·00
36	0·01084	0·00606	2·94
			$C = 2{\cdot}98$

In der Tabelle 4 wurde für $a = b = 0{\cdot}03109$ und $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}09327$ bei Temperatur $= + 18{\cdot}8°$ $C = 3{\cdot}69$ gefunden. Für Baryumion als Katalysator gilt also bei $+ 18{\cdot}8°$:

Tabelle 28.

$a = b$	$[ba^{\cdot}]$	C	$C_{ba} = C.[ba^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01690	0·05071	2·98	8·05
0·03109	0·09327	3·69	8·14
			$C_{ba}^{18{\cdot}8} = 8{\cdot}09$

Tabelle 29.

Lösungen wie in Tabelle 27.
$a = b = 0{\cdot}01690$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}05071$. Temperatur $= 30{\cdot}0°$.

t	x	$a - x$	C
3	0·00497	0·01193	8·22
8	0·00879	0·00811	8·02
20	0·01239	0·00451	8·13
			$C = 8{\cdot}12$

In der Tabelle 6 wurde bei 30° für $a = b = 0.03109$ und $[ba'] = 0.09328$ $C = 9.83$ gefunden. Für Baryumion als Katalysator bei 30° gilt also:

Tabelle 30.

$a = b$	$[ba']$	C	C_{ba}
0.01690	0.05071	8.12	21.94
0.03109	0.09328	9.83	21.68
			$C_{ba}^{30} = 21.82$

Tabelle 31.

Lösungen aus 0.2000 g Säure, 23.63 ccm 0.09198-norm. Natron und 20.00 ccm Wasser. $a = b = 0.01661$. $[Na'] = 0.04982$. Temperatur 30.0°.

t	x	$a - x$	C
4	0.00227	0.01434	2.38
12	0.00526	0.01135	2.33
36	0.00982	0.00679	2.42
			$C = 2.38$

In der Tabelle 2 wurde bei 30° für $a = c = 0.03066$ und $[Na'] = 0.09198$ $C = 2.87$ gefunden. Für Natriumion als Katalysator bei 30° gilt also:

Tabelle 32.

$a = b$	$[Na']$	C	C_{Na}
0.01661	0.04982	2.38	6.47
0.03066	0.09198	2.87	6.36
			$C_{Na}^{30} = 6.41$

Um den Einfluss der Temperatur auf die Katalysekonstanten der verschiedenen Metallionen zu ermitteln, wurden noch ein paar Serien gemacht.

Tabelle 33.

Lösungen aus 0.1700 g Säure und 18.84 ccm 0.09806-norm. Kali. $a = b = 0.03269$. $[K'] = 0.09806$. Temperatur 19.3°.

t	x	$a - x$	C
9	0.00727	0.02542	0.97
30	0.01599	0.01670	0.98
85	0.02364	0.00905	0.94
			$C = 0.96$
			$C_{K}^{19.3} = 2.08$

Tabelle 34.

Lösungen aus 0·1000 g Säure und 33·91 ccm 0·03205-norm. Kalk.
$a = b = 0{\cdot}01068$. $[ca^{\cdot}] = 0{\cdot}03205$. Temperatur 18·6°.

t	x	$a-x$	C
6	0·00279	0·00789	5·52
18	0·00562	0·00506	5·78
54	0·00814	0·00254	5·56
			$C = 5{\cdot}62$
			$C_{ca}^{18{\cdot}6} = 17{\cdot}69$

In der Tabelle 1 wurde für $a = b = 0{\cdot}03066$ und $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}09198$ bei 19·4° $C = 1{\cdot}13$ gefunden. Also $C_{Na}^{19{\cdot}4} = 2{\cdot}50$.

Eine Zusammenstellung der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen C-Werte zeigt

Tabelle 35.

Tabelle Nr.	Temp.	Ion	C_M	A	Δ
1	19·4°	$Na^{\cdot}$	2·50		
15	25·0	„	4·43	8900	13·8
32	30·0	„	6·41	6700	8·9
33	19·3	$K^{\cdot}$	2·08		
21	25·0	„	4·10	10400	17·0
34	18·6	$ca^{\cdot}$	17·69		
26	25·0	„	29·60	7000	10·5
28	18·8	$ba^{\cdot}$	8·09		
23	25·0	„	13·68	7300	11·1
30	30·0	„	21·82	8400	11·9

Wegen des im Kapitel 4 Gesagten war es natürlich, dass auch die Katalysekonstanten nicht der Arrheniusschen Temperaturfunktion folgen würden, wie auch die unter A angeführten Werte der Konstante dieser Gleichung zeigen. Auch die prozentischen Zunahmen der Katalysekonstanten per Temperaturgrad, Δ, lassen keine einfachen Verhältnisse zum Vorschein kommen.

9. Gegenwart mehrerer katalysierender Ionen.

Wenn der katalytische Effekt mehrerer gleichzeitig anwesenden Kationen additiv ist, liegt es wohl am nächsten, anzunehmen, dass die Additivität durch eine Gleichung:

$$C = \sqrt[3]{\Sigma C_M^3 . [M^{\cdot}]}$$

repräsentiert werden wird. Dies ist auch der Fall, wenn Kalium- und Natriumionen zusammen in der Lösung sind, aber bei Gegenwart von

Natrium- und Baryum-, von Natrium- und Calcium- oder von Calcium- und Baryumionen erhält man kleinere Konstanten, als aus dieser Formel berechnet werden. Es scheint also, als ob in den drei letzten Kombinationen die zwei anwesenden Kationen gegenseitig einander etwas vergiften oder paralysieren. Dies wird besonders merkbar, wenn das am kräftigsten katalysierende Ion in kleinster Konzentration anwesend ist. Hoffentlich werden hier fortgesetzte Untersuchungen mehr Klarheit bringen, als bis jetzt erhalten werden konnte.

Tabelle 36.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 23·64 ccm 0·09198-norm. Natron und 10·00 ccm 0·05211-norm. *KCl*.

$a = b = 0{\cdot}02154$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}06463$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}01549$.

t	x	$a-x$	C
6	0·00435	0·01719	1·96
20	0·00965	0·01189	1·88
60	0·01539	0·00615	1·94
			$C = 1{\cdot}93$

Tabelle 37.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 23·64 ccm 0·09198-norm. Natron und 10·00 ccm 0·1563-norm. *KCl*.

$a = b = 0{\cdot}02154$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}06463$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}04646$.

t	x	$a-x$	C
6	0·00459	0·01695	2·09
20	0·01028	0·01126	2·12
60	0·01589	0·00565	2·17
			$C = 2{\cdot}13$

Tabelle 38.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 11·08 ccm 0·09806-norm. Kali und 11·82 ccm 0·09198-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}03164$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}04748$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}04744$.

t	x	$a-x$	C
5	0·00727	0·02437	1·89
16	0·01546	0·01618	1·89
52	0·02394	0·00770	1·89
			$C = 1{\cdot}89$

Tabelle 39.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 22·17 ccm 0·09806-norm. Kali und 10·00 ccm 0·1081-norm. *NaCl*.

$a = b = 0{\cdot}02253$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}03360$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}06758$.

t	x	$a-x$	C
7	0·00546	0·01707	2·03
20	0·01026	0·01227	1·86
60	0·01621	0·00632	1·90
			$C = 1{\cdot}93$

In Tabelle 40 werden die Resultate dieser Messungen mit gleichzeitig anwesenden Natrium- und Kaliumionen zusammengestellt.

$$C_{ber.} = \sqrt[3]{(4{\cdot}43)^3\,[Na^{\cdot}] + (4{\cdot}10)^3\,[K^{\cdot}]}.$$

Tabelle 40.

$[Na^{\cdot}]$	$[K^{\cdot}]$	$C_{get.}$	$C_{ber.}$
0·06463	0·01549	1·93	1·89
0·06463	0·04646	2·13	2·07
0·04748	0·04744	1·89	1·94
0·03360	0·06758	1·93	1·96

Versuche mit Natrium- und Baryumionen zeigen die Tabellen 41 bis 44.

Tabelle 41.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 15·54 ccm 0·09328-norm. Baryt und 6·44 ccm 0·11260-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}03297$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}06595$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}03298$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00891	0·02406	5·62
5	0·01552	0·01745	5·40
10	0·02141	0·01156	5·62
20	0·02577	0·00720	5·43
			$C = 5{\cdot}52$

$$\sqrt[3]{(13{\cdot}68)^3\,.\,0{\cdot}06595 + (4{\cdot}43)^3\,.\,0{\cdot}03298} = 5{\cdot}56.$$

Tabelle 42.

Lösungen aus 0·1985 g Säure, 20·49 ccm 0·10530-norm. Baryt und 10·00 ccm 0·2158-norm. *NaCl*.

$a = b = 0{\cdot}02359$. $[ba^{\cdot}] = [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}07077$.

t	x	$a - x$	C
3	0·00656	0·01703	5·44
8	0·01199	0·01160	5·46
20	0·01706	0·00653	5·54
			$C = 5{\cdot}48$

$$\sqrt[3]{(13{\cdot}68)^3\,.\,0{\cdot}07077 + (4{\cdot}43)^3\,.\,0{\cdot}07077} = 5{\cdot}72.$$

Tabelle 43.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 7·54 ccm 0·10530-norm. Baryt und 15·00 ccm 0·09198-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}03215$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}03523$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}06121$.

t	x	$a - x$	C
3	0·00877	0·02338	3·89
9	0·01702	0·01513	3·89
30	0·02542	0·00673	3·92
			$C = 3{\cdot}90$

$$\sqrt[3]{(13{\cdot}68)^3\,.\,0{\cdot}03523 + (4{\cdot}43)^3\,.\,0{\cdot}06121} = 4{\cdot}57.$$

Tabelle 44.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 7·77 ccm 0·09328-norm. Baryt und 12·87 ccm 0·11260-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}03511$. $[ba'] = 0{\cdot}03511$. $[Na'] = 0{\cdot}07021$.

t	x	$a-x$	C
3	0·01009	0·02502	3·83
8	0·01806	0·01705	3·77
20	0·02564	0·00947	3·86
50	0·03055	0·00456	3·82
			$C = 3{\cdot}82$

$$\sqrt[3]{(13{\cdot}68)^3 . 0{\cdot}03511 + (4{\cdot}43)^3 . 0{\cdot}07021} = 4{\cdot}58.$$

Versuche mit Natrium- und Calciumionen zeigen die beiden folgenden Tabellen.

Tabelle 45.

Lösungen aus 0·1500 g Säure, 33·91 ccm 0·03205-norm. Kalk und 5·91 ccm 0·09198-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}01365$. $[ca'] = 0{\cdot}02730$. $[Na'] = 0{\cdot}01365$.

t	x	$a-x$	C
3	0·00344	0·01021	8·23
9	0·00681	0·00684	8·10
30	0·01053	0·00312	8·24
			$C = 8{\cdot}19$

$$\sqrt[3]{(29{\cdot}60)^3 . 0{\cdot}02730 + (4{\cdot}43)^3 . 0{\cdot}01365} = 8{\cdot}92.$$

Tabelle 46.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 22·61 ccm 0·03205-norm. Kalk und 15·76 ccm 0·09198-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}01889$. $[ca'] = 0{\cdot}01889$. $[Na'] = 0{\cdot}03778$.

t	x	$a-x$	C
4	0·00556	0·01333	5·52
12	0·01048	0·00841	5·50
40	0·01534	0·00355	5·72
			$C = 5{\cdot}58$

$$\sqrt[3]{(29{\cdot}60)^3 . 0{\cdot}01889 + (4{\cdot}43)^3 . 0{\cdot}03778} = 7{\cdot}90.$$

Versuche mit Calcium- und Baryumionen zeigen die folgenden Tabellen.

Tabelle 47.

Lösungen aus 0·1500 g Säure, 33·91 ccm 0·03205-norm. Kalk und 5·16 ccm 0·10530-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01391$. $[ca'] = 0{\cdot}02782$. $[ba'] = 0{\cdot}01391$.

t	x	$a-x$	C
3	0·00380	0·01011	9·01
14	0·00892	0·00499	9·18
			$C = 9{\cdot}10$

$$\sqrt[3]{(29{\cdot}60)^3 . 0{\cdot}02782 + (13{\cdot}68)^3 . 0{\cdot}01391} = 9{\cdot}11.$$

Tabelle 48.

Lösungen aus 0·1800 g Säure, 20·35 ccm 0·03205-norm. Kalk und 12·39 ccm 0·10530-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01992$. $[ca'] = 0{\cdot}01992$. $[ba'] = 0{\cdot}03985$.

t	x	$a-x$	C
3	0·00637	0·01355	7·87
8	0·01100	0·00892	7·74
25	0·01586	0·00406	7·84
			$C = 7{\cdot}82$

$$\sqrt[3]{(29{\cdot}60)^3 . 0{\cdot}01992 + (13{\cdot}68)^3 . 0{\cdot}03985} = 8{\cdot}52.$$

10. Versuche mit Isodichlorbernsteinsäure.

Um dem Phänomen der Metallionkatalyse eine breitere Basis zu geben, werden schon hier einige Versuche mit der Isodichlorbernsteinsäure[1]) angeführt. Die gemessene Reaktion dürfte hier dieselbe als bei der *rac.* Dibrombernsteinsäure sein, nämlich:

$$\overline{OCO} . \overline{CHCl} . \overline{CHCl} . \overline{COO} + \overline{OH} = \overline{OCO} . CH : CCl . \overline{COO} + \overline{Cl} + H_2O,$$

und wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeiten hier bedeutend kleiner als bei der entsprechenden Dibromsäure sind, so herrschen doch betreffs der katalysierenden Einwirkung von Metallionen ganz ähnliche Verhältnisse.

Tabelle 49.

Lösungen aus ca. 0·15 g Säure und berechneter Menge 0·10530-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}03510$. $[ba'] = 0{\cdot}10530$.

t	x	$a-x$	C
5	0·00586	0·02924	1·14
10	0·00998	0·02512	1·13
25	0·01747	0·01763	1·13
70	0·02563	0·00947	1·10
180	0·03058	0·00452	1·07
			$C = 1{\cdot}12$

[1]) Es ist höchst wahrscheinlich [vgl. meine Mitteilung, Journ. f. pr. Chem. [2] **84**, 167 (1911)], dass diese bei 173° schmelzende Säure Racemform ist, aber da

Tabelle 50.

Lösungen aus 0·1300 g Säure, 19·81 ccm 0·10530-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.
$a = b = 0{\cdot}01747$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}05240$.

t	x	$a - x$	C
12	0·00286	0·01461	0·93
49	0·00765	0·00982	0·91
180	0·01286	0·00461	0·89
			$C = 0{\cdot}91$

Für Baryumion als Katalysator bei der alkalischen Zersetzung der Isodichlorbernsteinsäure gilt also:

Tabelle 51.

$a = b$	$[ba^{\cdot}]$	C	$C_{ba} = C.[ba^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01747	0·05240	0·91	2·43
0·03510	0·10530	1·12	2·37
			$C_{ba} = 2{\cdot}40$

Tabelle 52.

Lösungen aus 0·1500 g Säure und 20·11 ccm 0·11970-norm. Natron.
$a = b = 0{\cdot}03990$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}11970$.

t	x	$a - x$	C
31	0·01077	0·02913	0·299
46	0·01417	0·02573	0·300
			$C = 0{\cdot}300$

Tabelle 53.

Lösungen aus 0·1500 g Säure, 20·11 ccm 0·11970-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.
$a = b = 0{\cdot}02001$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}06002$.

t	x	$a - x$	C
47	0·00367	0·01634	0·239
174	0·00910	0·01091	0·240
			$C = 0{\cdot}240$

Für Natriumion als Katalysator:

Tabelle 54.

$a = b$	$[Na^{\cdot}]$	C	$C_{Na} = C.[Na^{\cdot}]^{-1/3}$
0·02001	0·06002	0·240	0·613
0·03990	0·11970	0·300	0·609
			$C_{Na} = 0{\cdot}611$

Für Isodichlorbernsteinsäure bei $+ 25{\cdot}0^0$ sind also:

$$C_{Na}^{25} = 0{\cdot}611 \quad \text{und:} \quad C_{ba}^{25} = 2{\cdot}40.$$

ich noch nicht Material genug für Spaltungsversuche gehabt habe, wird sie bis auf weiteres als „Iso"säure bezeichnet.

Als das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung betrachte ich den Nachweis, dass die Geschwindigkeit der Zersetzungen racemischer Dihalogenbernsteinsäuren durch Hydroxylion von Metallionen katalytisch beschleunigt wird. Gemäss Versuchen, welche in meinem Laboratorium im Gang sind, treten ähnliche Verhältnisse auch bei vielen andern halogensubstituierten Säuren auf, und ehe diese Untersuchungen einigermassen abgeschlossen sind, möchte ich nicht auf theoretische Darlegungen eingehen.

Hier bemerke ich darum nur, dass, wenn man der Gleichung $C = C_M . [M^{\cdot}]^{1/3}$ die Form $\frac{C_1}{C_2} = \left(\frac{[M^{\cdot}]_1}{[M^{\cdot}]_2}\right)^d$ gibt, man eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Katalysatorkonzentration erhält, welche schon in einigen Fällen von andern Forschern gefunden worden ist. Der Exponent d kann verschiedene Werte haben, und ist $d = 1$, so hat man die einfache Proportionalität; $d = 0$ sollte bedeuten, dass keine Katalyse stattfindet, und vielleicht könnte $d < 0$ negative Katalysen repräsentieren.

Lund, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität, November 1911.

Die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit als Adsorptionserscheinung.

Von

H. Freundlich und E. Posnjak.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 11. 11.)

Das Ziel der nachfolgenden Untersuchung war, zu prüfen, inwieweit die von Freundlich[1]) gemachte Annahme, dass die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit (kurz K. G.) einer Schmelze durch den Zusatz von Fremdstoffen auf eine Adsorption an der Grenzfläche der Kristalle zurückzuführen ist, zutrifft. Durch Zusammenfassung der Untersuchungen von v. Pickardt[2]) und von Padoa und Galeati[3]) kam Freundlich zu folgenden Resultaten:

1. Die Versuche von v. Pickardt wie auch von Padoa und Galeati lassen sich durch die Gleichung:

$$G_0 - G = k c^{\frac{1}{n}}$$

wiedergeben. G_0 ist die K. G. der reinen Schmelze, G die der verunreinigten, c die Konzentration des zugesetzten Fremdstoffs, k und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten. Der Wert von $\frac{1}{n}$ liegt meist zwischen 0·2 und 0·7.

2. Die Gleichung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass durch die Adsorption des gelösten Stoffs an der Grenzfläche der Kristalle die K. G. proportional der adsorbierten Menge vermindert wird.

Ein Ergebnis von v. Pickardt liess sich nun nicht ohne weiteres vom Standpunkt der Adsorption aus deuten. v. Pickardt hatte gefunden, dass in der von ihm benutzten Formel:

$$G_0 - G = k c^{1/2}$$

die Konstante k für die Mehrzahl der untersuchten Fremdstoffe den

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 245 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 17 (1902).

[3]) Gazz. chim. ital. **35**, I, 181 (1904).

gleichen Wert hatte, wenn man die Konzentration in Molen rechnet. Dies blieb auch für die allgemeine Formel:

$$G_0 - G = k c^{\frac{1}{n}}$$

gültig. Wenn auch v. Pickardt selbst und dann Padoa und Galeati zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel fanden, so blieb die Tatsache doch für eine sehr grosse Zahl von Stoffen bestehen.

Vom Standpunkt der Adsorption aus würde dies bedeuten, dass die genannten Stoffe in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden müssten. Ein derartiges Verhalten war aber nur ganz vereinzelt beobachtet worden (so bei der Adsorption einiger Salze durch Arsentrisulfid[1]), und bei der der Halogene durch Blutkohle[2]), beides in wässeriger Lösung). Es schien aber denkbar, dass bei der Adsorption aus organischen Lösungsmitteln (und um eine solche handelt es sich bei den K. G.-Versuchen) ein derartiges kolligatives Verhalten häufiger sei, wenigstens bei nicht allzu verschiedenartigen Stoffen; die von v. Pickardt benutzten Fremdstoffe waren ja ausschliesslich aromatische Verbindungen.

Es sollte nun geprüft werden, ob unter Bedingungen, die mit denen der K. G.-Versuche möglichst vergleichbar waren, ein solches kolligatives Verhalten der Adsorption zutage tritt.

Die Bedingungen wurden folgendermassen gewählt: als Adsorbens diente Blutkohle von Merck; als Lösungsmittel Aceton. Letzteres wurde gewählt, da es als Keton mit Benzophenon, mit dem v. Pickardt seine Messungen gemacht hatte, gewisse Ähnlichkeit hat. Als Adsorbenzien wurden fast ausschliesslich die auch von v. Pickardt als Fremdstoffe gewählten Substanzen benutzt. Es ist natürlich nicht zu verkennen, dass die Adsorption an Blutkohle nicht vergleichbar ist mit der an Benzophenonkristallen, wie überhaupt die Adsorption an einem amorphen und einem kristallinischen Stoffe nicht ohne weiteres vergleichbar ist. Sie hängt, wie Marc[3]) gezeigt hat, vollkommen von der betreffenden Kristallfläche ab. Sogar die Reihenfolge der Adsorption an amorphen und kristallinischen Stoffen zeigen unter Umständen ein entgegengesetztes Verhalten (Marc). Auf einen direkten Vergleich mit v. Pickardts Messungen kam es aber nicht an. Es handelte sich zunächst, festzustellen, ob bei der Adsorption in einem organischen Lösungsmittel überhaupt ähnliches kolligatives Verhalten von Stoffen auf-

[1]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 385 (1907).
[2]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911).

treten würde, wie es bei Messungen der Verminderung der K. G. durch Fremdstoffe der Fall ist.

Die Methode war die bei Adsorptionsmessungen übliche: zu der abgewogenen Kohle wurden 50 ccm der betreffenden Acetonlösung zugesetzt. Darauf wurde das Gefäss einige Minuten gut geschüttelt. Nachdem sich die Kohle abgesetzt hatte, wurde eine bestimmte Menge abpipettiert und die Konzentration bestimmt. Wegen der Flüchtigkeit des Acetons mussten die Flaschen gut eingeschliffene Stöpsel haben, und es musste möglichst schnell abpipettiert werden. Lösungen von Resorcin und Brenzkatechin mussten spätestens eine Stunde nach dem Schütteln abpipettiert werden, da sonst Oxydationsvorgänge störend auftraten.

Aus der grossen Anzahl der von v. Pickardt benutzten Stoffe konnte nur ein Teil zur Untersuchung gelangen. Das waren zunächst die organischen Säuren: Benzoesäure, *m*-Nitrobenzoesäure, Zimtsäure und Salicylsäure. Sie wurden nach Verdünnen der Acetonlösung mit Wasser mit $Ba(OH)_2$ titriert.

Dann von den andern Stoffen Benzoin, Resorcin und Brenzkatechin. Zu deren quantitativer Ermittlung dienten folgende Methoden. Benzoin wurde bestimmt, indem die Acetonlösung eingedampft und das Benzoin in Alkohol gelöst wurde. Darauf wurde es zu Fehlingscher Lösung in der Wärme zugegeben, die von ihm reduziert wird. Das ausgefällte *Cu* wurde in einem Glasfiltrierröhrchen (wie bei Zuckeranalysen üblich) abfiltriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und darauf im Wasserstoffstrome erhitzt und abgekühlt. Aus der durch Wägung ermittelten *Cu*-Menge lässt sich leicht die Menge Benzoin berechnen[1]).

Zur Bestimmung von Resorcin diente die für Phenol gewöhnlich benutzte Methode. Nach Eindampfen und Lösen in Wasser wird Resorcin durch Einwirken von Brom in Tribromresorcin übergeführt. Durch den zugesetzten Überschuss an Brom wird dann Jod aus *KJ* in Freiheit gesetzt und letzteres mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.

Brenzkatechin wurde nach Abdampfen des Acetons in Wasser gelöst und mit Bleiacetat gefällt. Der weisse Niederschlag von $CH_2(OH)_2Pb$ wurde im Goochtiegel abgesaugt, bei 100° getrocknet und gewogen und daraus die Menge Brenzkatechin berechnet.

Viele von v. Pickardt benutzten Substanzen konnten nun leider nicht untersucht werden, da die Methoden der quantitativen Bestimmung der meisten organischen Stoffe noch zu wenig ausgearbeitet sind.

[1]) E. Stern, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 513 (1905).

Ausser den schon genannten Substanzen wurde die Adsorption von Pikrinsäure und Bernsteinsäure bestimmt, deren Einfluss auf die K. G. v. Pickardt nicht untersucht hat.

Die Messungen ergaben folgende Werte:

Tabelle 1.

Brenzkatechin $M = 110$.

α[1]) $= 6{\cdot}255$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}5762$.

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·0068	0·34	0·35
0·0210	0·71	0·68
0·0521	1·13	1·14
0·0541	1·16	1·17

Tabelle 2.

Resorcin $M = 110$.

$\alpha = 0{\cdot}8072$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}2281$.

0·0084	0·27	0·27
0·0336	0·39	0·37
0·0801	0·45	0·45

Tabelle 3.

Benzoesäure $M = 122$.

$\alpha = 1{\cdot}999$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}525$.

0·0113	0·18	0·19
0·0320	0·34	0·33
0·0725	0·50	0·50

Tabelle 4.

Salicylsäure $M = 138$.

$\alpha = 2{\cdot}148$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}4173$.

0·0070	0·25	0·27
0·0271	0·51	0·48
0·0658	0·69	0·69

[1]) Die Adsorptionsisotherme: $\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{n}}$, wo x die adsorbierte Menge in Millimolen, m die Menge des Adsorbens in Gramm, c (Mol/Liter) die Gleichgewichtskonzentration, α und $\frac{1}{n}$ Konstante bedeuten.

Tabelle 5.

Zimtsäure $M = 147$.

$\alpha = 2{\cdot}167$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}3809$.

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·0054	0·29	0·30
0·0214	0·52	0·50
0·0609	0·73	0·75

Tabelle 6.

m-Nitrobenzoesäure $M = 166$.

$\alpha = 3{\cdot}599$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}5318$.

0·0075	0·26	0·27
0·0245	0·51	0·50
0·0668	0·86	0·86

Tabelle 7.

Benzoin $M = 212$.

$\alpha = 1{\cdot}944$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}3201$.

0·0039	0·37	0·33
0·0256	0·53	0·60
0·0645	0·80	0·81

Tabelle 8.

Pikrinsäure $M = 229$.

$\alpha = 0{\cdot}9867$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}2373$.

0·0071	0·31	0·31
0·0325	0·43	0·44
0·0794	0·54	0·54

Tabelle 9.

Bernsteinsäure $M = 118$.

$\alpha = 2{\cdot}729$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}9656$.

0·0143	0·046	0·045
0·0167	0·052	0·050
0·0446	0·134	0·135

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. In Fig. 2 sollen zum Vergleich die Resultate von v. Pickardt und von Padoa und Galeati, soweit letztere mit Benzophenon als Grundsubstanz gearbeitet haben, veranschaulicht werden. Die Berech-

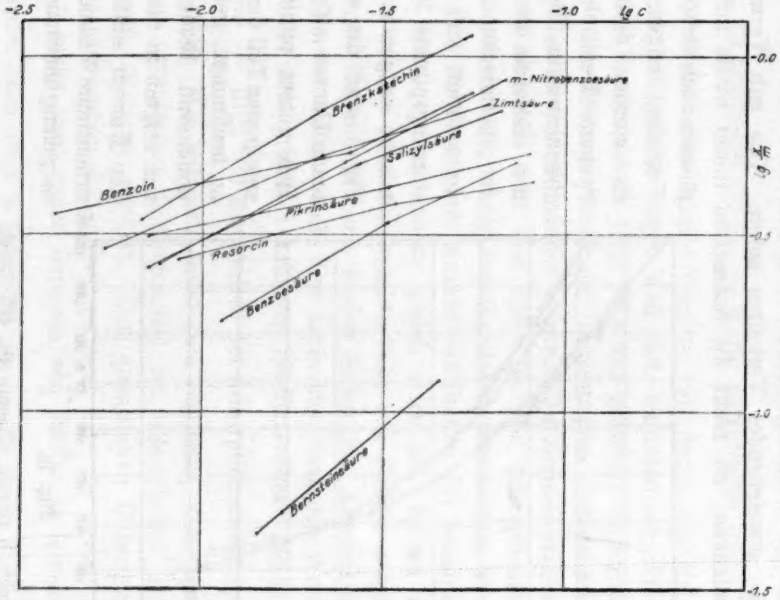
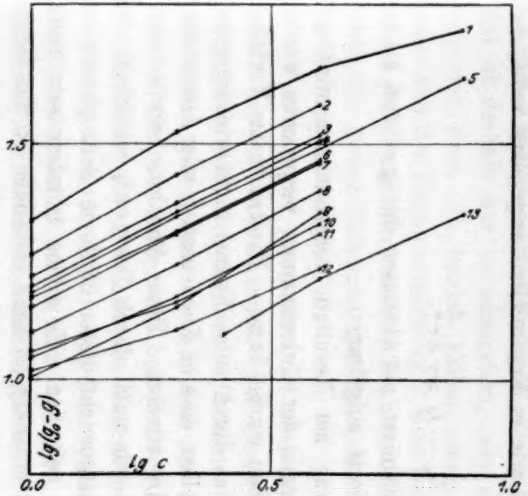


Fig. 1.

Adsorption durch Kohle in Acetonlösung.



1. Resorcin.
2. Triphenylmethan.
3. Benzoesäure.
4. Brenzkatechin.
5. Salicylsäure.
6. Benzoin.
7. *m*-Nitrobenzoesäure.
8. Azobenzol.
9. Dibenzyl.
10. Dinitrobenzol.
11. Nitrobenzaldehyd.
12. Nitrotoluol.
13. Chinon.

Fig. 2.

Erniedrigung der K. G. von Benzophenon durch Fremdstoffe.

nung geschah in der Weise, wie es Freundlich angegeben hatte, nach der Formel:

$$G_0 - G = k c^{\frac{1}{n}}.$$

Die Gleichung wurde logarithmiert, als Abszissen die $\lg c$- und als Ordinaten die $\lg (G_0 - G)$-Werte aufgetragen.

Bevor aber die Deutung der Resultate vorgenommen wird, soll hier noch ein anderes Ergebnis der Untersuchung besprochen werden.

Wie schon hervorgehoben wurde, hatte v. Pickardt das Verhalten einer Anzahl von Stoffen, das durch seine Formel nicht wiedergegeben wurde, dadurch erklären wollen, dass er Kondensation oder Dissociation dieser Stoffe in der Schmelze annahm. Diese Annahme wurde schon durch Padoa und Galeati wie auch durch Dreyer[1]) widerlegt. Sie hatten nämlich das Molekulargewicht dieser Stoffe in Benzophenon bestimmt und es als normal gefunden. Es schien trotzdem sehr merkwürdig, dass z. B. von drei einander so nahe stehenden Stoffen Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon das Resorcin den andern gegenüber ein so abweichendes Verhalten zeigte. Das gab Veranlassung zu dem Gedanken, ob nicht die Schmelzen dieser Stoffe mit Benzophenon auch verschiedenes Verhalten zeigen würden. Es wurden deshalb die Systeme Benzophenon—Brenzkatechin, Benzophenon—Resorcin der Methode der „thermischen Analyse" unterworfen und die Erstarrungspunkte ihrer Gemische aufgenommen. In Fig. 3 sind die so erhaltenen Kurven aufgetragen. Den untern punktiert gezeichneten Teil der Kurven zu bestimmen, gelang nur annähernd. Beide Schmelzen zeigten in diesem Teil der Kurven eine ausserordentliche Viskosität, und es gelang überhaupt kaum,

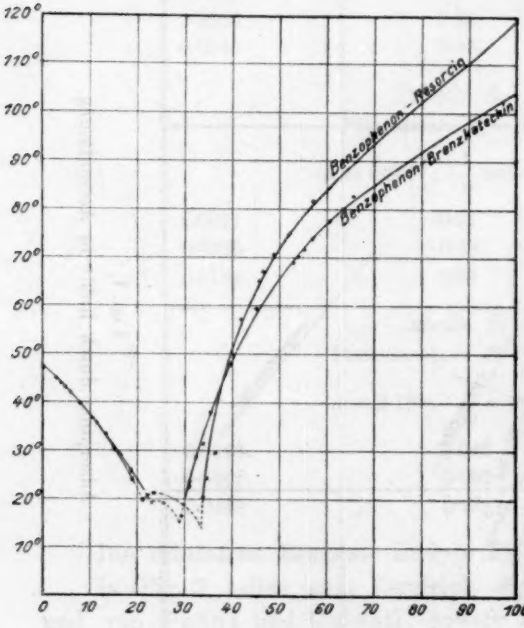


Fig. 3.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 467 (1904).

sie zum Kristallisieren zu bringen. Der Verlauf der Kurven in diesem Teil ist deshalb nur so angegeben, wie er sich aus den Versuchen vermuten liess. In beiden Fällen scheinen da Verbindungen aufzutreten von der Zusammensetzung 2 Mole Benzophenon + 1 Mol Resorcin, bzw. 1 Mol Brenzkatechin. Wie Tsakalotos und Guye[1]) angeben, deutet schon die grosse Viskosität der Schmelze auf das Auftreten von einer Verbindung in diesem Teil.

Was uns hier interessiert, ist aber nur der Vergleich des Verlaufs beider Kurven untereinander. Bei einem Blick auf die Kurven sieht man gleich, dass sie einander vollkommen analog verlaufen. Es muss also daraus geschlossen werden, dass für das Resorcin und wohl auch für die übrigen Stoffe, die bei v. Pickardts und Padoa und Galeatis Messungen abweichendes Verhalten gezeigt hatten, wahrscheinlich keine Veränderung in der Benzophenonschmelze anzunehmen ist. Die Ursache dafür ergibt sich vielmehr aus der nachfolgenden Besprechung der Adsorptionsmessungen.

Die Resultate sind in Fig. 1 wiedergegeben, in der als Abszissen die $\lg c$, als Ordinaten die $\lg \frac{x}{m}$-Werte aufgetragen sind. Wir erhalten auf diese Weise eine Anzahl Gerade, von denen die Mehrzahl ziemlich dicht beieinander liegen und sich mitunter schneiden. Nur die Kurve der Bernsteinsäure liegt in etwas grösserer Entfernung von den übrigen. Die Molargewichte der untersuchten Substanzen waren so gewählt, dass sie untereinander grössere Differenzen zeigen, und zwar liegen sie zwischen 110 und 229. Da die Adsorptionswerte vieler dieser Stoffe sich nur wenig voneinander unterscheiden, so ersieht man daraus, dass für eine ganze Anzahl von Stoffen die Adsorption in äquimolarer Konzentration nahezu gleich stark ist. Es sei aber betont, dass dies nur für eine beschränkte Zahl von Stoffen zutrifft, und für die übrigen finden wir nach beiden Seiten hin Abweichungen davon. In der Formel drückt sich dies darin aus, dass die Werte der Konstante α für eine grosse Anzahl von Stoffen nahezu gleich sind. Der Wert von $\frac{1}{n}$ liegt wie gewöhnlich bei Adsorptionsmessungen zwischen 0·2 und 0·9. Wir kommen damit zum Schlusse, dass die Adsorption in einem organischen Lösungsmittel im wesentlichen gleich der in wässerigen Lösungen verläuft. Der quantitative Unterschied ist nur, dass die Adsorption bedeutend geringer ist. In erster Annäherung lässt sich sagen, dass ganze Gruppen von Stoffen in äquimolarer Kon-

[1]) Journ. Chim. Phys. 8, 340 (1910).

zentration nahezu gleich stark adsorbiert werden. Wir ersehen dies an dem Unterschied, den die Adsorption der Bernsteinsäure gegenüber den übrigen Stoffen, ausschliesslich Verbindungen aromatischer Natur, zeigt. Aber auch bei einander ähnlichen Stoffen können grössere Unterschiede auftreten, wie wir es am besten beim Vergleich der Werte von Resorcin und Brenzkatechin erkennen. Wenn auch keine strengen Gesetzmässigkeiten hier vorzuliegen scheinen, so bleibt es für diesen Fall doch wichtig, dass viele Stoffe annähernd gleich stark adsorbiert werden.

Betrachten wir nun die Resultate von v. Pickardt und von Padoa und Galeati, in der Form, wie sie uns in Fig. 2 durch Berechnung nach Freundlichs Formel vorliegen, so finden wir, dass hier vollkommene Analogie mit unsern Adsorptionsmessungen auftritt. Eine Anzahl von Stoffen erniedrigt, in äquimolaren Mengen zugesetzt, die K. G. um nahezu gleichviel. In der Formel heisst dies, dass der Wert von k für viele Stoffe nahezu gleich ist. Doch zeigen sehr viele Stoffe eine Abweichung davon, so dass eine strenge Gesetzmässigkeit auch hier nicht vorliegt. Die Werte für $\frac{1}{n}$ schwanken in denselben engen Grenzen wie bei den Adsorptionsmessungen.

Bei diesem Überblick scheinen also die Verhältnisse bei der Verminderung der K. G. durch zugesetzte Fremdstoffe ganz ebenso zu liegen, wie bei der Adsorption dieser Stoffe in einem organischen Lösungsmittel. Es ist damit Freundlichs Vermutung, dass die Verminderung der K. G. durch Fremdstoffe auf ihrer Adsorption an der Grenzfläche der Kristalle beruht, sehr wahrscheinlich gemacht. Eine strenge Prüfung der Theorie — etwa eine Messung der Adsorption in einer Benzophenonschmelze an Benzophenonkristallen — lässt sich ja wohl kaum durchführen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption verschiedener organischer Substanzen in Aceton bestimmt.

2. Es ergab sich, dass eine Anzahl von Stoffen in äquimolarer Konzentration nahezu gleich stark adsorbiert werden.

3. Freundlichs Annahme, dass die Verminderung der K.G. durch Fremdstoffe auf einer Adsorption an der Grenzfläche der Kristalle beruht, wurde dadurch sehr wahrscheinlich gemacht.

4. Es wurden die Schmelzkurven von Benzophenon-Brenzkatechin und Benzophenon-Resorcin aufgenommen.

Ebullioskopische Bestimmungen unter Heizen mit Wechselstrom.

Von

Ernst Beckmann.

(Nach Versuchen mit Kurt Haring.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 16. 12. 11.)

Vor einiger Zeit habe ich einen Apparat zur Ausführung ebullioskopischer Bestimmungen mit elektrischer Heizspirale beschrieben[1]). Heizung mit Gleichstrom schien sich besonders zu empfehlen, weil geringe elektrolytische Zersetzung unter Gasentwicklung die Zahl der Siedestellen vermehren und das Sieden erleichtern musste. Bei Anwendung von Elektrolyten liess sich aber wegen der gesteigerten Zersetzung der Gleichstrom nicht wohl anwenden. Ein Versuch hatte ergeben, dass auch bei Anwendung von Wechselstrom mit 60000, Wechseln in der Minute, Bromkaliumlösung sich alsbald gelb bis braun färbte[2]). Auch L. Bigelow[3]) schloss wässerige Lösungen vom Sieden mit elektrischer Heizspirale aus, weil er Schwierigkeiten durch Elektrolyse befürchtete.

Wie die neuen Versuche gezeigt haben, treten aber bei Anwendung von Wechselstrom in Nichtelektrolyten keine bemerkbare Siedeerschwerungen gegenüber dem Gleichstrom auf, und anderseits bleiben die Zersetzungen bei Elektrolyten so gering, dass auch für diese die elektrische Heizung bei Molekulargewichtsbestimmungen anwendbar erscheint.

Die Versuche sind in dem oben erwähnten Apparat mit Dampfmantel ausgeführt worden. Der zum Heizen benutzte Wechselstrom wurde aus Gleichstrom von 110 Volt des Strassennetzes durch Kommutieren hergestellt. Bei 2500 Touren und 24 Polwechseln für jede Umdrehung lieferte die Wechselstrommaschine Strom von 60000 Wechseln pro Minute und 110 Volt. Die Heizspirale bestand aus Platindraht von 0·1 mm Durchmesser und 200 mm Länge (5 Ohm Widerstand) und war

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 186 (1908).

[2]) a. a. O. S. 198.

[3]) Amer. Chem. Journ. **22**, 286 (1899).

auf einen S-förmigen Glasstab fest aufgewickelt. Die Stromstärke wurde mit Hitzdrahtampèremeter gemessen und betrug gewöhnlich 2 Ampère. Überall wurden Tariergranaten als Füllmaterial verwendet.

Von den ausgeführten Versuchen soll nur ein Teil aufgeführt werden. Die Tabellen enthalten unter K die gefundenen Konstanten bei Berechnung nach der Gesamtkonzentration. Ist in einer Versuchsserie der erste Wert mit 0 bezeichnet, so ist er bei der Gesamtkonzentration unberücksichtigt gelassen.

A. Nichtelektrolyte.

1. Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff (nach Obach gereinigt).

Gelöst Kampfer. M. G. 152.

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K
0	33·5	0·1106	0·060	—
1	33·5	0·1478	0·065	22·4
2	33·5	0·3028	0·140	23·9
3	33·5	0·4950	0·225	23·2
4	33·5	0·7110	0·330	23·6

Gelöst Benzil. M. G. 210.

0	32·6	0·1252	0·050	—
1	32·6	0·1380	0·060	29·8
2	32·6	0·3004	0·100	22·8
3	32·6	0·4956	0·170	22·9
4	32·6	0·7526	0·230	20·9

2. Lösungsmittel Chloroform.

Gelöst Kampfer. M. G. 152.

0	32·5	0·1610	0·124	—
1	32·5	0·1626	0·130	39·5
2	32·5	0·3556	0·280	38·9
3	32·5	0·5484	0·440	39·6
4	32·5	0·7484	0·605	39·9

Gelöst Benzil. M. G. 210.

0	31·5	0·1420	0·070	—
1	31·5	0·1516	0·084	36·6
2	31·5	0·3096	0·182	38·9
3	31·5	0·5032	0·313	41·1
4	31·5	0·6992	0·440	41·1

do. kleine Pastillen.

0	29·5	0·0600	0·032	—
1	29·5	0·0780	0·040	31·8
2	29·5	0·1688	0·097	35·6
3	29·5	0·2694	0·157	36·1
4	29·5	0·3752	0·232	38·3

Beim Sieden des Chloroforms zeigten sich, wie beim Heizen mit Gleichstrom[1]), bei Erhöhung der Konzentration vermehrte kleinere Dampfblasen und die Neigung zum Schäumen.

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K
		3. Lösungsmittel Benzol.		
		Gelöst Kampfer. M. G. 152.		
0	23·6	0·1760	0·135	—
1	23·6	0·1662	0·121	26·1
2	23·6	0·3648	0·270	26·6
3	23·6	0·5668	0·419	26·5
4	23·6	0·7862	0·575	26·3
		Gelöst Benzil. M. G. 210.		
0	18·8	0·1230	0·084	—
1	18·8	0·1678	0·096	22·6
2	18·8	0·3210	0·194	23·9
3	18·8	0·5210	0·321	24·3
4	18·8	0·7494	0·496	26·3
		4. Lösungsmittel Phenol.		
		Gelöst Triphenylmethan. M. G. 244.		
0	25·0	0·0920	0·040	—
1	25·0	0·1464	0·085	35·4
2	25·0	0·2864	0·160	34·1
3	25·0	0·4438	0·250	34·4
4	25·0	0·6082	0·345	34·6
		Gelöst Benzil. M. G. 210.		
0	23·2	0·1720	0·120	—
1	23·2	0·1554	0·110	34·5
2	23·2	0·3440	0·248	35·1
3	23·2	0·5214	0·370	34·6
4	23·2	0·7677	0·540	34·3
		5. Lösungsmittel Anilin.		
		Gelöst Triphenylmethan. M. G. 244.		
0	25·5	0·1240	0·070	—
1	25·5	0·1486	0·090	37·7
2	25·5	0·2944	0·175	37·0
3	25·5	0·4482	0·255	35·4
4	25·5	0·6320	0·360	35·5

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 198ff. (1908).

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K
		Gelöst Benzil. M. G. 210.		
0	24·7	0·1758	0·120	—
1	24·7	0·2010	0·130	33·5
2	24·7	0·4204	0·270	33·3
3	24·7	0·6502	0·410	32·8
4	24·7	0·8690	0·550	33·6
		6. Lösungsmittel Nitrobenzol.		
		Gelöst Triphenylmethan. M. G. 244.		
0	31·0	0·1106	0·100	—
1	31·0	0·1326	0·100	57·1
2	31·0	0·2806	0·200	53·9
3	31·0	0·4426	0·310	54·2
4	31·0	0·6036	0·415	52·0
		Gelöst Benzil. M. G. 210.		
0	27·9	0·1480	0·135	—
1	27·9	0·1670	0·145	50·1
2	27·9	0·3412	0·302	51·1
3	27·9	0·5126	0·455	51·3
4	27·9	0·7371	0·650	50·9

In einer Tabelle mögen die früher mit Gleichstrom gefundenen Konstanten der Nichtelektrolyte mit den durch Wechselstrom erhaltenen verglichen werden.

Die unter Gleichstrom verzeichneten Konstanten sind die Mittelwerte aus denjenigen frühern Versuchen (a. a. O.), bei welchen im Dampfmantel das siedende Lösungsmittel verwendet war.

Lösungsmittel	Mittlere Konstante bei Gleichstrom	Wechselstrom
Schwefelkohlenstoff	22·9[1])	23·7
Benzol	25·9	25·1
Chloroform	39·8	38·1
Phenol	34·5	38·6
Anilin	35·3	34·8
Nitrobenzol	52·7	52·6

[1]) Für Schwefelkohlenstoff wurden von W. Weber und mir neue Versuche mit Gleichstrom ausgeführt:

Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.
Füllmaterial Granaten. Heizstrom 1·5 Amp.
Gelöst Kampfer. M. G. 152.

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K
1	21·4	0·1312	0·092	22·8
2	21·4	0·2742	0·191	22·7

Die Abweichungen sind leicht durch die Fehler bei einzelnen Versuchen zu erklären.

B. Elektrolyte in Wasser.

Zu den Versuchen wurden absichtlich gut leitende Salze gewählt. Um über den Dissociationsgrad ein ungefähres Urteil zu gewinnen, sind neben den ebullioskopischen kryoskopische Versuche ausgeführt und unten mitgeteilt worden. Die Resultate sollen nur einen Überblick gewähren und machen keinen Anspruch auf grösste Genauigkeit.

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K	i [1])
	1. Gelöst Kaliumchlorid. M. G. 74·5.				
	a) Ebullioskopisch.				
0	21·4	0·1668	0·110	—	—
1	21·4	0·2098	0·125	9·5	1·83
2	21·4	0·4538	0·270	9·5	1·83
3	21·4	0·7005	0·415	9·5	1·82
4	21·4	1·0213	0·595	9·3	1·79
	b) Kryoskopisch.				
0	24·0	0·1960	0·375	—	—
1	24·0	0·2114	0·385	32·6	1·72
2	24·0	0·4386	0·795	32·4	1·71
3	24·0	0·6746	1·215	32·3	1·71
4	24·0	0·9446	1·680	31·8	1·68
	2. Gelöst Kaliumbromid. M. G. 119.				
	a) Ebullioskopisch.				
0	24·0	0·2200	0·070	—	—
1	24·0	0·2612	0·065	9·3	1·79

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K
3	21·4	0·5006	0·348	22·6
4	21·4	0·7137	0·492	22·4
	Gelöst Benzil. M. G. 210.			
1	24·05	0·1244	0·058	23·6
2	24·05	0·2614	0·124	23·9
3	24·05	0·3851	0·172	22·6
4	24·05	0·5027	0·222	22·3

[1]) Der van 't Hoffsche Koeffizient $i = \frac{\text{gefundene Konstante}}{\text{normale Konstante}}$ ist bei den Siedeversuchen $= \frac{K}{5·2}$, bei den Gefrierversuchen $= \frac{K}{18·9}$.

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K	i
2	24·0	0·5296	0·170	9·2	1·77
3	24·0	0·8390	0·285	9·7	1·87
4	24·0	1·2276	0·430	10·0	1·92
		b) Kryoskopisch.			
0	22·5	0·2641	0·355	—	—
1	22·5	0·3000	0·355	31·7	1·68
2	22·5	0·6040	0·790	35·5	1·88
3	22·5	0·9340	1·200	34·4	1·82
4	22·5	1·2950	1·615	33·5	1·77
		3. Gelöst Kaliumjodid. M. G. 166·0.			
		a) Ebullioskopisch.			
0	22·6	0·2406	0·050	—	—
1	22·6	0·2620	0·065	9·31	1·79
2	22·6	0·5830	0·140	9·02	1·73
3	22·6	1·0824	0·275	9·52	1·83
4	22·6	1·6204	0·425	9·85	1·89
		b) Kryoskopisch.			
0	23·5	0·3208	0·295	—	—
1	23·5	0·3652	0·335	35·8	1·89
2	23·5	0·7430	0·645	33·9	1·79
3	23·5	1·1066	0·945	33·3	1·76
4	23·5	1·5254	1·330	34·0	1·80
		4. Gelöst Kaliumsulfat. M. G. 174·3.			
		a) Ebullioskopisch.			
1	19·0	0·2320	0·065	9·3	1·78
2	19·0	0·4640	0·130	9·3	1·78
3	19·0	0·8066	0·230	9·45	1·82
		b) Kryoskopisch.			
0	23·5	0·5500	0·575	—	—
1	23·5	0·5431	0·455	34·3	1·81
2	23·5	1·2073	1·000	33·9	1·79
		5. Gelöst Kaliumnitrat. M. G. 101·1.			
		a) Ebullioskopisch.			
0	20·5	0·1908	0·080	—	—
1	20·5	0·2300	0·110	9·92	1·91
2	20·5	0·5082	0·230	9·39	1·81
3	20·5	0·7562	0·340	9·33	1·79
4	20·5	1·0546	0·460	9·03	1·73

Nr.	Lösungsmittel g	Gelöst g	Δ	K	i
		b) Kryoskopisch.			
0	23·0	0·2738	0·395	—	—
1	23·0	0·2560	0·299	27·8	1·47
2	23·0	0·5622	0·659	27·9	1·48
3	23·0	0·8732	1·000	27·2	1·44
4	23·0	1·2418	1·379	26·4	1·40

Beim Vergleich der in der letzten Kolumne aufgeführten i-Werte ergibt sich deren genügende Übereinstimmung beim Sieden und Gefrieren. Nur Kaliumnitrat zeigt in höhern Konzentrationen grössere Abweichungen. Das Nähere muss in diesem Falle eine besondere Untersuchung ergeben.

C. Konzentrierte Schwefelsäure.

Nachdem W. Richards und Mathews[1]) angegeben hatten, dass konzentrierte Schwefelsäure mit elektrischer Heizspirale[2]), vermutlich bei Gleichstrom, unter stark vermindertem Druck so ruhig siede wie Wasser und Alkohol unter gewöhnlichem Druck, wurde versucht, die früher mit Gasheizung ausgeführten ebullioskopischen Bestimmungen mittels elektrischen Heizens zu kontrollieren.

Da Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4, unter 5 mm Druck bei ca. 180° siedet, wurde im Dampfmantel Anilin, Siedepunkt 182°, verwendet. Beim Heizen mit einer Platinspirale von 0·1 mm Durchmesser und 20 cm Länge[3]) unter Verwendung von Gleichstrom trat schon bei 0·5—1 Amp. sehr heftige elektrolytische Gasentwicklung ein, die einem Sieden glich. Die Flüssigkeit färbte sich hellgelb und bei Zulassen von Luft schliesslich dunkelbraun. Bei der Elektrolyse bildete sich reichlich Schwefeldioxyd. Das „Sieden" ging nur von den dicken Platinzuführungsdrähten aus, unter Kurzschluss durch die Flüssigkeit. Durch Anwendung von Wechselstrom verschwand die Elektrolyse so gut wie vollständig, und damit auch das anscheinende Sieden. Das Präparat liess sich im Vakuum (5 mm) ohne sichtbare Zersetzung bis zum Sieden erhitzen, welches wieder von den Zuführungsdrähten ausging. Da aber die Siedetemperatur nicht konstant wurde, sondern etwa innerhalb eines Grads schwankte, wurde eine mit Wasserstoff beladene Palladiumspirale (0·2 mm Durchmesser, 20 cm Länge) verwendet. Dieselbe erwies sich aber als

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 123 (1908).

[2]) 40 cm Länge und 0·7 Ohm Widerstand. Stromstärke 10—15 Amp.

[3]) 5 Ohm Widerstand.

sehr wenig widerstandsfähig und brannte bei einer Stromstärke von etwas über 1 Ampère bald durch.

Auch die Rückkehr zu einer stärkern Platinspirale (0·2 mm Durchmesser, 20 cm Länge) und erhöhter Siedetemperatur im Aussenmantel, bei Verwendung von Äthylbenzoat, Siedepunkt 212°, ermöglichte nicht, ebullioskopische Versuche auszuführen. Die Spirale, welche eine Zeitlang 4·5 Ampère vertrug, ohne ins Glühen zu kommen, wurde bei derselben Stromstärke nach etwa $^1/_2$ Stunde glühend. Verminderung der Stromstärke hatte nur eine Zeitlang Erfolg. Die Spirale erglühte dann aufs neue. Schliesslich musste der Strom auf 1·5 Ampère vermindert werden, um Glühen zu vermeiden.

Die Ursache liegt in der Angreifbarkeit des Platins durch Schwefelsäure. In der allmählich braun werdenden Flüssigkeit liess sich nach dem Eindampfen Platin in nicht unerheblicher Menge nachweisen. Auch eine Spirale aus Platin, welche 15 % Iridium enthielt, wurde nach kurzer Zeit von der Schwefelsäure angegriffen und führte zu negativem Erfolg.

Die Untersuchung hat ergeben, dass bei ebullioskopischen Bestimmungen unter Anwendung von elektrischen Heizspiralen statt Gleichstrom ebenso gut Wechselstrom, selbst von grosser Wechselzahl, benutzt werden kann. Rasch alternierender Wechselstrom gestattet auch die Untersuchung von Elektrolyten.

Bei der konzentrierten Schwefelsäure scheiterten die Versuche hauptsächlich an der Angreifbarkeit der Heizspiralen.

Leipzig, Labor. f. angew. Chemie, Dezember 1911.

Beiträge zum Studium des flüssigen Zustands. II.

Die Kompressibilität des Quecksilbers.

Von

Wm. C. Mc C. Lewis[1]).

(Eingegangen am 13. 11. 11.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[2]) hat der Autor die Aufmerksamkeit auf einen Ausdruck gelenkt, der die latente Verdampfungswärme einer Flüssigkeit mit der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit verbindet, nämlich:

$$L = \frac{-T\alpha_1}{\beta\varrho} \quad \text{oder} \quad \beta = \frac{-T\alpha_1}{L\varrho},$$

wo:

L = der latenten Verdampfungswärme pro Gramm Flüssigkeit,
T = der absoluten Temperatur, bei der die Verdampfung stattfindet,
α_1 = dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit,
ϱ = der Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur T,
β = der Kompressibilität der Flüssigkeit

ist.

Von diesem Ausdruck ist gezeigt worden, dass er ziemlich gut für normale (nichtassociierte) Flüssigkeiten gilt, und die kleinen Unterschiede zwischen dem beobachteten und dem berechneten L liessen sich billigerweise Versuchsfehlern bei der Bestimmung der in Betracht kommenden Grössen zuschreiben.

Es ist klar, dass von den fünf ins Spiel kommenden Grössen die am schwersten zu bestimmende und daher Fehlern am meisten ausgesetzte im allgemeinen die Kompressibilität ist. Nehmen wir die Gültigkeit des obigen Ausdrucks an, so haben wir offenbar ein bequemes Mittel zur Bestimmung von β, speziell in Fällen, in denen dieses besonders schwer direkt zu messen ist.

Ein Fall von besonderer Wichtigkeit ist derjenige des Quecksilbers. Die genaue Bestimmung von β_{Hg} ist sehr schwer, verglichen mit derjenigen gewöhnlicher Flüssigkeiten, wie Wasser, Äther usw. Sie ist

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 24 (1911).

indessen neuerdings zum Gegenstand einer sorgfältigen, von P. Bridgman[1]) ausgeführten Untersuchung gemacht worden.

In der vorliegenden Abhandlung werden die Resultate der Bestimmungen von α_1 und L, die von verschiedenen Autoren ausgeführt worden sind, betrachtet werden, da die Genauigkeit des durch den obigen Ausdruck angegebenen Werts von β offenbar nicht grösser sein kann als die Genauigkeit, die bei der Bestimmung dieser Grössen erreicht worden ist. Da der von Bridgman angegebene, direkt beobachtete Wert von β_{Hg} für 20° gilt, wird es notwendig sein, α_1 und L bei dieser Temperatur zu betrachten.

Der Ausdehnungskoeffizient von Quecksilber.

Diese Grösse ist mit einem ungewöhnlich hohen Grad von Genauigkeit bestimmt worden. Als das vertrauenswürdigste Resultat kann man das von Callendar und Moss[2]) anwenden, nämlich:

$$\alpha_1 = \left\{1805553 + 12444\left(\frac{t}{100}\right) + 2539\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\} \cdot 10^{-10}.$$

Thiesen und Scheel fanden α_1 bei $0^0 = 1{\cdot}82182 \,.\, 10^{-4}$.

Der obige Ausdruck von Callendar und Moss gilt zwischen den Temperaturen -10 und $+300°$. Die Genauigkeit beträgt nach den Autoren einen Teil in 10000. Für den vorliegenden Zweck können wir daher den Fehler gleich Null annehmen.

Bei 20° ergibt der obige Ausdruck:

$$\underline{\alpha_1 = 1{\cdot}80814 \,.\, 10^{-4}.}$$

Die Dichte von Quecksilber bei 20° kann zu 13·546 angenommen werden. Es ist klar, dass die Genauigkeit, mit der man β_{Hg} berechnen kann, im wesentlichen von der Genauigkeit der Bestimmung von L abhängt.

Die latente Verdampfungswärme von Quecksilber bei 20°.

Es sind keine direkten Messungen der latenten Verdampfungswärme des Quecksilbers gemacht worden, ausgenommen derjenigen beim Siedepunkt. Es ist daher notwendig, die Clausius-Clapeyronsche Beziehung zu benutzen:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}.$$

[1]) Proc. Amer. Acad. **44**, 255 (1909).
[2]) Proc. Roy. Soc. A. **84**, 595 (1911).

Aus der bekannten Dichte des Quecksilbers bei 20° findet man, dass 1 ccm Flüssigkeit $4{\cdot}7 \cdot 10^8$ ccm Dampf liefert, so dass v_1 im Vergleich zu v_2 vernachlässigt werden kann, da der Fehler praktisch gleich Null ist.

Da ferner der Dampfdruck des Quecksilbers bei 20° äusserst gering ist, wird durch Anwendung der Gasgesetze kein merklicher Fehler eingeführt werden, so dass wir die Beziehung in der Gestalt

$$L = \frac{RT^2}{M}\frac{d\log p}{dt}$$

benutzen können.

Es erübrigt jetzt noch, die Daten für den Dampfdruck zu prüfen.

Eine Durchsicht der Literatur bis 1904 gibt zu grosser Enttäuschung hinsichtlich der Genauigkeit der Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur Anlass. Dies ist von Morley[1]) hervorgehoben worden, der eine sich von 16 bis 70° erstreckende Reihe von Messungen ausgeführt hat. Er bediente sich einer dynamischen Methode, die auf dem dauernden Hinstreichen eines Gases (CO_2) über die Quecksilberoberfläche beruhte. Die Menge des verdampften Metalls wurde dabei durch Wägung ermittelt. Die Morleyschen Resultate sind die folgenden:

Temperatur	16°	30°	40°	50°	60°	70°
p in mm *Hg*	0·0010	0·0027	0·0052	0·0113	0·0214	0·0404

Der prozentuelle Fehler ist nicht angegeben; die vier für 16° angegebenen Werte zeigen indessen eine durchschnittliche Abweichung vom Mittel von 8%.

Morley fand, dass seine Resultate mittels der Formel

$$p = ab^t$$

ausgedrückt werden konnten, wo $\log_{10} a = \bar{4}{\cdot}6064$ und $\log_{10} b = 0{\cdot}02856$.

Der numerische Wert für

$$\frac{d\log p}{dt} = 2{\cdot}303 \log b = 0{\cdot}02856 \,.\, 2{\cdot}303.$$

Durch Verwendung dieses Werts findet man für 20°:

$$L = 2{\cdot}303 \,.\, 0{\cdot}02856 \frac{RT^2}{M} = 56{\cdot}05 \text{ cal/g}.$$

Die Frage des Quecksilberdampfdrucks ist neuerdings in sehr sorgfältiger und erschöpfender Weise durch Martin Knudsen[2]) untersucht worden. Die verwendete Methode beruhte auf der langsamen Destillation des Dampfs durch eine sehr enge Öffnung, die als Widerstand gegen-

[1]) Phil. Mag. [6] **7**, 662 (1904).
[2]) Ann. d. Phys. [4] **29**, 179 (1909).

über der Molekularbewegung wirkte, da der Durchmesser der Öffnung kleiner war als die mittlere freie Weglänge der Moleküle. Der ganze Raum wurde mehrmals sorgfältig mittels einer Gaedepumpe evakuiert, um alles Gas wegzuschaffen, welches ebenfalls als Widerstand von unbestimmtem Betrag gewirkt hätte. Die Knudsensche Formel ist:

$$G = \sqrt{\varrho_1} \cdot \frac{p' - p''}{w_1 + w_2} \cdot \tau,$$

wo G die Menge des Dampfs bedeutet, der in der Zeit τ von der höhern zur niedern Temperatur übergegangen ist. ϱ_1 ist die Dichte des Dampfs bei der höhern Temperatur bei einem Druck von 1 Dyne/qcm. p' und p'' sind die Drucke in zwei Punkten des Rohrs, zwischen denen der Widerstand w_1 der engen Öffnung und der Widerstand w_2 infolge des Rohrs selbst, liegen. Dadurch, dass man das untere Ende des Gefässes in einem Gemisch von festem CO_2 hielt, konnte man den dieser Temperatur entsprechenden Dampfdruck p'' im Vergleich zu p' vernachlässigen, und auf diese Weise konnte die Anordnung dazu benutzt werden, p' bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Knudsen fand, dass seine Resultate nahe mit den von Hertz erhaltenen übereinstimmten, der sich einer Extrapolationsformel bediente[1]). Der Hertzsche Ausdruck lautet:

$$\log p = k_1 - k_2 \log T - \frac{k_3}{T}.$$

Knudsen benutzte den Wert von Hertz für k_2, nämlich 0·847. Aus seinen eigenen Daten fand er:

$$k_1 = 10{\cdot}5724, \qquad k_3 = 3342{\cdot}26.$$

Daher ist $\log_{10} p = 10{\cdot}5724 - 0{\cdot}847 \log T - \dfrac{3342{\cdot}26}{T}$.

In der folgenden Tabelle sind einige der erhaltenen Resultate angegeben:

Temp.	τ in Minuten	p' beob. mm Hg	p_1 ber.
0·00	18310	0·0001846	—
7·1	5623	0·0003677	0·0003691
19·6	4560	0·001138	0·001150
19·9	3951	0·001165	0·001181
30·2	1639	0·002806	0·002800
35·5	2322	0·004285	0·004267
39·8	1364	0·005966	0·005942
46·2	881	0·009599	0·009566

[1]) Eine Wiederberechnung der bis 1908 verfügbaren Daten wurde von T. H. Laby [Phil. Mag. **16**, 789 (1908)] vorgenommen. Er schlug zwei Formeln obiger

Die Übereinstimmung ist sehr gut; die grösste Abweichung entspricht einem Fehler in der Temperaturbestimmung von 0·15°. Bei höhern Temperaturen werden die beobachteten Werte aus theoretischen Gründen weniger vertrauenswürdig, da der Ausdruck von Knudsen auf Grund der Annahme abgeleitet ist, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle zehnmal so gross ist als die kleine Öffnung, die den Widerstand w_1 verursacht. Die empirische logarithmische Formel indessen gilt über ein ausserordentlich weites Temperaturbereich. Knudsen vergleicht die mit ihr erhaltenen Werte mit denjenigen verschiedener anderer Beobachter bis zu 878°. Er gibt keine numerische Bestimmung des ihr anhafteten Fehlers an, aber dieser kann als erheblich niedriger als 1% angesehen werden. Die grösste Fehlerquelle in den von Knudsen beobachteten Werten rührt von der Schwierigkeit der Bestimmung des Radius der kleinen Öffnung (w_1) her, und der mögliche Fehler beträgt 0·5%. Daher liefert der Umstand, dass die Übereinstimmung zwischen den von Knudsen beobachteten und den nach der empirischen Formel berechneten gut ist, kein bestimmtes Mass für die Genauigkeit der empirischen Formel. Man kann indessen aus der Tatsache, dass bei Verwendung der Knudsenschen Konstanten die Formel für das erwähnte weite Temperaturbereich gilt, schliessen, dass die Knudsenschen Messungen des Radius der Öffnung wirklich genauer als 0·5% sind.

Durch die Differentiation der obigen, drei Konstanten enthaltenden Formel nach der Temperatur, erhält man:

$$\frac{d\log_{10}p}{dT} = -\frac{0{\cdot}847}{T} + \frac{3342{\cdot}26}{T^2}.$$

Daher bei 20°:

$$\frac{d\log_e p}{dT} = 0{\cdot}03605\,.\,2{\cdot}303\,.$$

Wenden wir den obigen Wert an, so erhalten wir schliesslich:

$$L_{20°} = \frac{RT^2}{M}\frac{d\log p}{dT} = 70{\cdot}47\ \text{cal/g}\,.$$

Der wahrscheinliche Fehler hierin übersteigt nicht 1%.

Aus den angegebenen Daten ist es nun möglich, die Kompressibilität von Quecksilber bei 20° zu berechnen. So ist:

$$\beta = -\frac{T\alpha_1}{\varrho L} = -\frac{293\,.\,1{\cdot}808\,.\,10^{-4}}{70{\cdot}47\,.\,13{\cdot}546}.$$

Art vor, eine bis 270° und eine für höhere Temperaturen gültige. Bei 20° ist $\frac{d\log p}{dt} = 0{\cdot}034$, was in ziemlich guter Übereinstimmung mit andern, später angegebenen Werten steht.

Da L in Kalorien pro Gramm angegeben ist, so gibt der obige Ausdruck β unter einer Druckeinheit, die 1 cal/ccm äquivalent ist. Um diese in kg/qcm als Druckeinheit umzurechnen, ist es notwendig, den obigen Ausdruck mit dem Faktor $\frac{981}{4{\cdot}189 \cdot 10^4}$ zu multiplizieren, was uns schliesslich

$$\beta_{Hg}^{20^0} = (1{\cdot}30 \pm 0{\cdot}02)10^{-6} \text{ pro kg/qcm}$$

liefert.

Die experimentelle Bestimmung von β_{Hg}.

Der mittlere, von Amagat bestimmte Wert von β_{Hg} bei 20° ist $3{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$ pro kg/qcm. Dies war das Mittel aus mit sieben Glaspiëzometern erhaltenen Resultaten, die auf 2% miteinander übereinstimmten. Die Kompressibilität des Glases (die in Rechnung gezogen werden musste), betrug ungefähr 60% von der für das Quecksilber beobachteten und variiert beträchtlich mit der verwendeten Glassorte, wie dies von Bridgman, dessen Arbeit später erwähnt werden wird, gezeigt worden ist. So fand Bridgman, dass für Jenaer Glas Nr. 3880 (ein weiches Glas) $\beta = 2{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$, während für Jenaer Glas Nr. 3883 (ein hartes Glas) $\beta = 2{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$, woraus sich das einigermassen überraschende Resultat ergibt, dass „weiches" Glas weniger kompressibel ist als „hartes". Ein Fehler in der Bestimmung der Kompressibilität des Glases wird daher in sehr hohem Masse die Genauigkeit des Werts für β_{Hg} in Mitleidenschaft ziehen. De Metz fand, indem er sich vier auf 5% übereinstimmender Glaspiëzometer bediente, als Mittelwert $\beta_{Hg} = 3{\cdot}79 \cdot 10^{-6}$ pro kg/qcm; dabei war der angewendete Druck 50 kg/qcm. Später bestimmte Th. W. Richards die Kompressibilität von Quecksilber. Ein besonderer Vorteil wurde dadurch erzielt, dass die Kompressibilität von Stahl (nicht Glas) erforderlich war. Nach Bridgman ist die Kompressibilität von Bessemerstahl (Kesselblech) $5{\cdot}116 \cdot 10^{-7}$. Das Richardssche Resultat kann daher als genauer betrachtet werden als die früher erwähnten. Er fand $\beta_{Hg} = 3{\cdot}71 \cdot 10^{-6}$, dabei ging das Druckbereich bis zu 500 kg/qcm. Erwähnung mag auch der Arbeit von Carnazzi getan werden, der Messungen von 0 bis 200° ausführte. Bei 23° fand Carnazzi $\beta_{Hg} = 3{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ pro kg/qcm, wenn die Druckgrenzen des Versuchs 1 bis 500 kg/qcm waren und $\beta_{Hg} = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$, wenn die Druckgrenzen 2500 bis 3000 kg betrugen.

Die genauesten Bestimmungen von allen sind die neuerdings von P. Bridgman[1]) ausgeführten. Das Piëzometer bestand aus Bessemer-

[1]) Proc. Amer. Acad. **44**, 255 (1909).

stahl, und das Druckbereich erstreckte sich von 116 bis 6216 kg/qcm. Die Ergebnisse gelten für 20°, obgleich keine besondern Mittel zur Konstanthaltung der Temperatur angewendet wurden. Die Methode bestand im wesentlichen in der Feststellung der Verschiebung eines lose sitzenden Rings längs eines Stahltauchers, der in das Quecksilber gepresst wurde. Die maximale Verschiebung des Rings (beim höchsten Druck) war 1·5 cm. Dabei war die Ablesung auf 0·0006 mm genau. „Die hauptsächlichste Fehlerquelle scheint der Einschluss von winzigen Luftbläschen zu sein." Bridgman stellt seine Resultate durch die Formel

$$\frac{\Delta v}{v} = a + bp + cp^2$$

dar, wo b eine Grösse von der Ordnung 10^{-6} (in Wirklichkeit die Kompressibilität bei niedrigen Drucken) und c eine negative Grösse von der Ordnung 10^{-11} ist. Die wahrscheinliche Abweichung dieser Formel, soweit die Wiedergabe der Versuchsergebnisse in Frage kommt, wird von Bridgman zu 0·25%, wenn der niedrigste Wert (der bei 115 kg/qcm) weggelassen wird, oder zu 0·18%, wenn die beiden niedrigsten Werte weggelassen werden, angegeben. Bridgman gibt das Resultat $\beta_{Hg}^{20°} = 3{\cdot}70 \,.\, 10^{-6}$ pro kg/qcm. Dieser Wert variiert etwas mit der Temperatur, wie zu erwarten war, und er beträgt $\beta_{Hg} = 3{\cdot}58 \,.\, 10^{-6}$, wenn der Druck 2700 kg/qcm ist. Bridgman legt das Hauptgewicht auf die Genauigkeit der Bestimmungen bei den höhern Drucken (denjenigen über 800 kg), aber für die Zwecke der vorliegenden Abhandlung ist es der augenblickliche Wert beim Druck Null, dessen wir bedürfen. Der von Bridgman bei niedrigen Drucken angegebene Wert wird diesem mit einem sehr kleinen Fehler entsprechen. Man kann daher als Schlussfolgerung, die aus den vorangehenden Betrachtungen zu ziehen ist, anführen, dass

$\beta_{Hg}^{20°}$ beobachtet $= 3{\cdot}70 \,.\, 10^{-6}$ pro kg/qcm,

$\beta_{Hg}^{20°}$ berechnet aus der latenten Wärme usw. $= 1{\cdot}30 \,.\, 10^{-6}$ pro kg/qcm.

Es besteht somit eine sehr ausgesprochene Abweichung zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert.

Aus dem Umstande, dass L und α_1 beim Quecksilber sehr genau bekannt sind, folgt, dass, wenn das Prinzip richtig ist, wie es sicherlich zu sein scheint, man berechtigt ist, die Grösse $(1{\cdot}30 \pm 0{\cdot}02) \,.\, 10^{-6}$ pro kg/qcm als den richtigsten bisher für die Kompressibilität erhaltenen Wert zu betrachten.

Im Widerspruch hiermit haben wir jedoch die wirklich bemerkenswerte Übereinstimmung, die zwischen den unabhängigen experimentellen

Resultaten, etwa von Bridgman und Richards besteht. Es wird hier naturgemäss die Vermutung nahegelegt, dass die Abweichung nicht nur an Beobachtungsfehlern liegt, sondern innerlich verknüpft ist mit der experimentellen Unmöglichkeit, die betreffenden Messungen auszuführen, möglicherweise wegen

1. des Vorhandenseins einer adsorbierten Schicht von Luft oder Feuchtigkeit oder beiden auf den Wandungen des Gefässes und auf der Oberfläche des Stempels[1]),

2. der Durchdringbarkeit der Wandungen des Gefässes und des Stempels, selbst wenn sich diese nicht in die metallische Masse hineinerstreckt.

3. des unvermeidlichen Gleitens des Quecksilbers längs des Stempels beim Ausüben von Druck.

Diese Einflüsse werden in derselben Richtung wirken, und zwar eine Erhöhung der Kontraktion, wie sie durch die Änderung in der Kolbenstellung gemessen wird, hervorbringen und daher zu zu grossen numerischen Werten für die Kompressibilität Anlass geben.

Anhang.

Einige neue Bestimmungen der Kompressibilität von Flüssigkeiten und Berechnungen des Binnendrucks.

Parsons und Cook[2]) geben die Resultate von Bestimmungen der Kompressibilität von Wasser, Äther und „Paraffinöl" an; dabei war der Druck bis auf 6000 Atmosphären pro Quadratzoll gebracht worden. Leider ist Quecksilber nicht untersucht worden. Die erhaltenen Resultate sind indessen mit denjenigen Amagats in guter Übereinstimmung. Ein Umstand von besonderer Wichtigkeit bei diesen Bestimmungen ist, dass sie sowohl „adiabatisch als auch isotherm" ausgeführt worden sind. Beim Wasser erwies sich die adiabatische Kompression als nur 3% kleiner als die isotherme. Bei andern Stoffen war der Unterschied grösser, wegen der niedrigern spezifischen Wärme und offenbar grössern innern Kräfte."

Diese Schlussfolgerung ist sehr bemerkenswert, denn bisher ist allgemein angenommen worden, dass Wasser einen höhern Binnendruck als Flüssigkeiten wie Äther, Kohlenwasserstoffe etc. besitzt. Die Methoden, mittels deren versucht worden ist, den Binnendruck K einer

[1]) Besonders, da in den Versuchen von Bridgman der Kolben mit einer Siruplösung eingeschmiert war.

[2]) Proc. Roy. Soc. A. 85, 332 (1911).

Flüssigkeit zu messen, sind vom Autor[1]) zusammengefasst worden, und man wird daselbst sehen, dass die aus den Wärmemessungen berechneten K-Werte auf der Annahme ruhen, dass Gewinn oder Verlust innerer Energie identisch ist mit negativer oder positiver innerer Arbeit, wobei der numerische Wert für die letztere $\int K dv$ ist, wenn dv die Volumänderung bedeutet. Diese Annahme kann nicht streng richtig sein, ist es aber wahrscheinlich annähernd. Parsons und Cook machen in Wirklichkeit dieselbe Annahme, denn ihre Methode besteht in der Messung der Temperaturerniedrigung einer gegebenen Flüssigkeitsmenge, wenn der Druck plötzlich aufgehoben wird, und daher berechnen sie die Wärme, die zugeführt werden muss, um die Temperatur während der Ausdehnung konstant zu halten. Nach der (graphischen) Berechnung des Wärmeäquivalents, der bei der Ausdehnung geleisteten äussern Arbeit und nach seiner Subtraktion von der gesamten Wärmeabsorption gibt der Rest das Wärmeäquivalent der innern Arbeit. Aus dieser wird ein Mittelwert für den Binnendruck berechnet. Die Werte bei gewöhnlicher Temperatur sind nach Parsons und Cook die folgenden:

	K Atmosphären/qcm
Wasser (für Drucke von 0—4550 Atmosphären)	2150
Äther „ „ „ 0—4000 „	2440
Paraffinöl „ „ „ 0—4600 „	2920

Ausser der obigen Methode gibt es eine zuerst von Dupré angewendete, mittels deren die Werte von K aus der latenten Verdampfungswärme der Volumeinheit der Flüssigkeit erhalten werden. Die nach dieser Methode für einige gewöhnliche Stoffe erhaltenen Werte sind die folgenden:

	K Atmosphären/qcm
Wasser	23900
Äther	2426
Äthylalkohol	7266
Schwefelkohlenstoff	4700
n-Oktan	3270

Zu Vergleichszwecken sind die von der van der Waalsschen Gleichung gegebenen Werte von K hinzugefügt.

	K Atmosphären/qcm
Wasser	10500—11000
Äther	1300—1430
Äthylalkohol	2100—2400
Schwefelkohlenstoff	2890—2900
n-Oktan	740 (J. Traube)
Hexan	860 „

[1]) Trans. Faraday Soc. 7, part. I (1911).

Wir sehen, dass die Methoden von Dupré und von Parsons und Cook bei Äther und Kohlenwasserstofföl wenigstens annähernd übereinstimmen, aber beim Wasser werden sehr divergierende Ergebnisse erhalten, da der Wert von K_{H_2O} nach der Parsons-Cookschen Methode in Wirklichkeit niedriger ist als im Falle der andern Flüssigkeiten, während K_{H_2O} ungewöhnlich gross ist, wenn es nach der Dupréschen Methode bestimmt wird. (Die van der Waalssche Reihe folgt der Reihenfolge der Dupréschen Werte.) Nun würde man erwartet haben, dass die Duprésche und die Parsons-Cooksche Methode im allgemeinen für alle Flüssigkeiten in guter Übereinstimmung gestanden haben würden, denn die den beiden Methoden zugrunde liegenden Annahmen sind sehr ähnlich. Es ist daher natürlich, anzunehmen, dass die Diskrepanz von dem Umstand herrührt, dass Wasser eine stark associierte Flüssigkeit ist, während Äther und Kohlenwasserstoffe normal sind. Dieser Umstand ist vom Autor in der ersten Abhandlung über den flüssigen Zustand[1]) von einem etwas andern Standpunkt aus betrachtet worden, und es ist dort darauf hingewiesen worden, dass die Arbeit, die beim Aufspalten der Komplexe geleistet wird, welches erforderlich ist, um die Verdampfung zu bewirken, einen sehr beträchtlichen Bruchteil der beobachteten Verdampfungswärme ausmacht (vgl. die Alkohole).

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Arbeit von Parsons und Cook ist die Bestimmung der Änderung der Kompressibilität des Wassers mit der Temperatur. Diese zeigt, dass, soweit sich die Messungen erstrecken, nämlich bis in die Gegend von 50°, die Kompressibilität abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Man würde das Gegenteil für die Kompressibilität der Flüssigkeit erwartet haben, wenn sich diese dem Dampfzustand annähert, d. h. beim kritischen Punkt ist sie sicherlich grösser als bei niedrigen Temperaturen. Die Kompressibilität des Wassers muss daher bei irgend einer Temperatur durch ein Minimum gehen.

Wenn wir die allgemeine Richtigkeit des Parsons und Cookschen Wertes von K_{H_2O} (bei gewöhnlichen Temperaturen) annehmen, können wir versuchen, die Wärmemenge zu berechnen, die erforderlich ist, um die in einem Gramm flüssigen Wassers bestehenden Komplexe zu zersetzen. So beträgt der Wert von K nach der Methode der latenten Verdampfungswärme annähernd 24000 Atmosphären, während der Wert nach der Methode der adiabatischen Kompressibilität nur ungefähr ein Zwölftel hiervon ist. Die innere latente Wärme pro Gramm bei

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 78, 24 (1911).

gewöhnlicher Temperatur beträgt annähend 550 kal., und daher ist offenbar ein Zwölftel oder ungefähr 45 kal. alles, was für die mechanische innere Arbeit erforderlich ist, und somit sind ungefähr 500 kal. nötig, um die Komplexe in 1 Gramm Wasser zu zerlegen. Man muss sagen, dass dieses Resultat indessen übermässig gross erscheint, und es muss deshalb nur mit Vorbehalt aufgenommen werden.

Die adiabatische Kompressibilität von Quecksilber ist noch nicht experimentell bestimmt worden, und daher kann man die Parsons-Cooksche Methode nicht anwenden, um den Binnendruck zu bestimmen. Bei Gebrauch der Dupréschen Methode und unter Verwendung der latenten Verdampfungswärme, die in dem Hauptteil dieser Arbeit angegeben ist, nämlich 70·47 kal. bei 20°, erhalten wir für die innere latente Wärme pro Volumeinheit den Wert 918 kal. oder den Quecksilberbinnendruck bei 20° zu 38500 Atmosphären/qcm. Der von Traube auf Grund der van der Waalsschen Gleichung berechnete Wert ist $K_{Hg} = 34400$ Atm./qcm; so dass die Übereinstimmung überaus befriedigend ist. Da Quecksilber eine typisch normale Flüssigkeit ist — wie dies durch die Eötvös-Ramsaysche Konstante und die normale Troutonsche Konstante gezeigt wird — können wir erwarten, dass die Parsons-Cooksche Methode, wenn sie zuverlässig ist, mit den obigen Resultaten in guter Übereinstimmung stehende Ergebnisse liefern würde.

Physical Chemistry Laboratory, University College London.

Beiträge zum Studium des flüssigen Zustands. III.

Über den Mechanismus der Verdampfung.

Von

Wm. C. Mc C. Lewis[1]).

(Eingegangen am 10. 11. 11.)

Die folgenden Betrachtungen dienen dem Zweck, das Problem des Mechanismus der Verdampfung einer Flüssigkeit zu untersuchen durch Vergleich der relativen Anwendbarkeit zweier Ausdrücke, welche als Mass der bei der Verdampfung geleisteten innern Arbeit vorgeschlagen worden sind. Diese Ausdrücke, die resp. die Bakkersche Beziehung und die Milnersche Beziehung genannt werden können, sind fundamental verschieden und liefern voneinander abweichende numerische Ergebnisse. Dieses Problem nimmt indessen eine viel weitere Bedeutung an und entwickelt sich in der Tat zu einer Betrachtung der Zustandsgleichung.

Die Bakkersche Beziehung.

Im Jahre 1888 leitete Bakker[2]) aus Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen dem Binnendruck K[3]) einer Flüssigkeit und der latenten Verdampfungswärme L die folgende Beziehung ab:

$$L = \int_{v_0}^{v_1} K dv + p(v_1 - v_0),$$

wo: L = latente Verdampfungswärme (pro Gramm),
v_1 = spezifisches Volumen des Dampfes bei gleicher Temperatur,
v_0 = „ „ der Flüssigkeit „ „ „
p = Dampfdruck.

Der obige Ausdruck kann offenbar annähernd geschrieben werden:

$$L = \int_{v_0}^{v_1} K dv + \frac{RT}{M},$$

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Dissertation Schiedam.

[3]) Wegen eines Überblicks über die verschiedenen Ausdrücke, die vorgeschlagen worden sind, um K zu messen, vgl. W. C. Mc. C. Lewis, Trans. Faraday Soc. 7, (1911).

wo M das Molekulargewicht des Dampfes ist, und die innere latente Wärme L_i wird gegeben durch:

$$L_i = \int_{v_0}^{v_1} K dv .$$

Bakker integrierte diesen Ausdruck unter der Annahme, dass K als eine Funktion von v dargestellt werden könne, nach der Beziehung $K = \frac{A}{v^2}$, wo A als eine Konstante betrachtet wird. Der obige Ausdruck wird dadurch:

$$L_i = A\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_1}\right) = \frac{A}{v_0}$$

bei Vernachlässigung von $\frac{1}{v_1}$ im Vergleich zu $\frac{1}{v_0}$. (Es mag erwähnt werden, dass Bakker ganz unabhängig von der van der Waalsschen Gleichung zu diesem Ausdruck gelangte.) Wenn A wirklich eine Konstante wäre, würde es mit dem van der Waalsschen „a" identisch werden. Indessen zeigte Bakker[1]) später selbst, dass, da A (oder a) nicht konstant ist, d. h. mit der Temperatur variiert, die richtigere Form für L_i ist:

$$L_i = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_1}\right).$$

Ein wichtiger Umstand muss in diesem Zusammenhang beachtet werden. Zur Auswertung von L oder L_i genügt es nicht, den Wert a — nennen wir ihn a_t — der für die Substanz bei der betreffenden Temperatur in die van der Waalssche Gleichung passt, experimentell zu bestimmen, und diesen gefundenen Wert von a_t zur Integration der Bakkerschen Gleichung zu benutzen, obgleich die Integration selbst bei konstanter Temperatur ausgeführt wird. So ist die allgemeine thermodynamische Beziehung für den Verdampfungsprozess bei konstanter Temperatur:

$$dL_i = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)dv,$$

wo p den Dampfdruck bedeutet.

Nehmen wir nun an, dass a_t der gefundene Wert für „a" bei dieser Temperatur ist, der der van der Waalsschen Gleichung für die homogene Phase genügt. Dann ist:

$$p + \frac{a_t}{v^2} = \frac{RT}{v - b}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 670 (1893).

Daher: $$T\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{RT}{v-b} - \frac{T}{v^2}\frac{\partial a_t}{\partial T},$$

oder: $$\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) = p + \frac{a_t}{v^2} - p - \frac{T}{v^2}\frac{\partial a_t}{\partial T},$$

und daher: $$dL_i = \frac{1}{v^2}\left(a_t - T\frac{\partial a_t}{\partial T}\right)dv.$$

Der Ausdruck $\left(a_t - T\frac{\partial a_t}{\partial T}\right)$ ist es, den wir zur Integration von Kdv brauchen, selbst unter der Annahme, dass K durch einen Faktor irgendwelcher Art, dividiert durch v^2, dargestellt werden kann.

Von der Grösse a hat sich im allgemeinen herausgestellt, dass sie sich beträchtlich mit der Temperatur ändert, d. h. a nimmt zu, wenn die Temperatur zunimmt. Dies zeigt für eine grosse Anzahl von Stoffen eine von Traube[1]) angegebene Tabelle. Diese Stoffe sind alle mehratomig. Für die einatomigen Stoffe, das sind Metalle, findet Traube, dass die einfache Gleichung $L = \frac{a}{v} + \frac{RT}{M}$ übereinstimmende Ergebnisse liefert. So ist für:

Quecksilber (beim Siedepunkt) L pro Grammol (beob.)	14540 kal.
Zink	25500 „
Kadmium	23480 „

während die berechneten Grössen bzw. sind 14660, 25450 und 23450 kal. Wir werden indessen auf die mit Quecksilber erhaltenen Resultate später zurückkommen. Für die mehratomigen Stoffe gab die Bakkersche Gleichung numerische Werte, welche nur annähernd $^1/_2$ bis $^2/_3$ der für die latente Verdampfungswärme gefundenen Werte ausmachen.

Alternative Form der Bakkerschen Beziehung.

Bei Annahme der van der Waalsschen Gleichung haben wir folgendes:

$$K = \frac{RT}{v-b} - p.$$

Daher:

$$\int Kdv = \int\frac{RT}{v-b}dv - \int pdv = RT\log\frac{v_1-b}{v_0-b} - p\,(v_1-v_0)$$

$$L = \int Kdv + p(v_1-v_0) = \frac{RT}{M}\log\frac{v_1-b}{v_0-b},$$

[1]) Ann. d. Physik [4] 8, 300 (1902).

wobei b als konstant angenommen wird. Auch dies gibt Resultate, die ungefähr zwei Drittel der gefundenen Werte betragen[1]).

Die erste Milnersche Beziehung.

Im Hinblick auf die Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werten bei der Bakkerschen Beziehung und der möglichen Erklärung auf Grund einer Änderung von a mit der Temperatur ist es von Interesse, eine von Milner[2]) vorgeschlagene Beziehung zu betrachten, die im Prinzip von der Bakkerschen verschieden ist. Bakkers anfänglicher Schritt besteht darin, dass er schreibt:

$$L_i = \int_{v_0}^{v_1} K dv.$$

Milner anderseits macht von dem umgekehrten Integral Gebrauch und schreibt:

$$L_i = \int_{K'}^{0} v dK.$$

Wenn man annimmt, dass $K = \frac{a}{v^2}$, wo a als konstant betrachtet wird, liefert die Integration des obigen Ausdrucks das Resultat:

$$L_i = 2a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_1}\right),$$

das ist ein Resultat, das gerade zweimal so gross ist wie das Bakkersche (bei Verwendung derselben Annahme hinsichtlich der Konstanz von 'a'). Ein in der schon erwähnten Traubeschen Tabelle wiedergegebener Vergleich der erhaltenen Resultate scheint zu zeigen, dass die Milnersche Beziehung ebenso gut wie die Bakkersche oder sogar besser mit den gefundenen Werten übereinstimmt. Dies allein ist indessen keine ausreichende Rechtfertigung der Milnerschen Beziehung, denn es ist bekannt, dass 'a' für die erwähnten mehratomigen Stoffe keine Konstante ist, und ferner scheinen die für die wenigen angeführten Metalle erwähnten Resultate zu zeigen, dass die Bakkersche Beziehung von einem numerischen Standpunkt aus befriedigend war.

Die zweite Milnersche Beziehung.

Milner[3]) leitete auch die folgende Beziehung aus kinetischen Betrachtungen ab:

$$L_i = \frac{RT}{M}\left(\log\frac{v_1 - b}{v_0 - b} + \frac{b}{v_0 - b} - \frac{b}{v_1 - b}\right),$$

[1]) Vgl. Traube, Ann. d. Physik [4] 5, 555 (1901).
[2]) Phil. Mag. [5] 43, 296 (1897).
[3]) Loc. cit.

worin b als konstant betrachtet ist. Man wird auf Grund der van der Waalsschen Gleichung sehen, dass sie mit seiner (Milners) ersten Gleichung darin übereinstimmt, dass sie Werte für L_i liefert, die doppelt so gross sind wie die von der alternativen Form der Bakkerschen Beziehung gegebenen:

$$L_i = \frac{RT}{M} \log \frac{v_1 - b}{v_0 - b} - p(v_1 - v_0)^1).$$

Um zu entscheiden, welche von den beiden erwähnten Beziehungen die richtige ist, d. h. ob der anfängliche Schritt in dem analytischen Ausdruck für den Mechanismus der Verdampfung $\int K dv$ oder $\int v dK$ ist, ist es vor allem erforderlich, einen Stoff zu finden, für den die Grösse 'a' wirklich eine Konstante ist. Denn in einem solchen Falle wird die Bakkersche Beziehung genau $L_i = a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_1}\right)$ sein, die Milnersche dagegen $L_i = 2a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_1}\right)$.

Es ist klar, dass diejenigen Stoffe, von denen es am wahrscheinlichsten ist, dass sie dem van der Waalsschen Ausdruck am besten gehorchen werden, einatomige Stoffe sind, so dass unsere Auswahl unter den Flüssigkeiten auf Quecksilber und die seltenen Gase beschränkt ist. Es sei sofort bemerkt, dass selbst in diesen Fällen wir keinen konstanten Wert für 'a' finden, denn das 'a' der seltenen Gase zeigt einen ganz ausgesprochenen Temperaturkoeffizienten. Es kommt der Konstanz am nächsten beim Quecksilber, obgleich selbst hier die Änderung mit der Temperatur nicht vernachlässigt werden kann. Es schien indessen auf Grund der mit Quecksilber erhaltenen Resultate möglich, zwischen den beiden Formen $\int K dv$ und $\int v dK$ zu entscheiden, trotzdem, wie sich im folgenden zeigen wird (d. h. für mehratomige Substanzen), keiner dieser Ausdrücke im allgemeinen mit dem Versuch übereinstimmende quantitative Ergebnisse liefern wird.

I. Berechnungen auf Grund der thermischen Eigenschaften des Quecksilbers.

Die Berechnung des van der Waalsschen „a".

Die bequemste Form der van der Waalsschen Gleichung für die Berechnung von a — das als konstant betrachtet wird — ist die von

[1]) Wegen einer weitern Erörterung der Milnerschen Gleichung vgl. Dieterici, Ann. d. Physik [3] **66**, 826 (1898); [4] **5**, 51 (1901), der sie als im wesentlichen richtig ansieht.

Benedicks[1]) angegebene. Schreiben wir die Zustandsgleichung, angewendet auf den flüssigen Zustand, in der Gestalt:

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = RT \qquad (1)$$

oder: $$\log a - 2\log v + \log(v-b) = \log R + \log T.$$

Durch Differentiation erhalten wir:

$$-2\frac{dv}{v} + \frac{dv}{v-b} = \frac{dT}{T}.$$

Nun ist $\frac{1}{v}\frac{dv}{dt}$ der jeweilige Ausdehnungkoeffizient bei einer Temperatur T, indem die Volumeinheit das tatsächliche Volumen bei dieser Temperatur ist. Bezeichnen wir diese Grösse mit α_1', so ist:

$$\frac{v\alpha_1'}{v-b} = \frac{1}{T} + 2\alpha_1',$$

was mit Gleichung (1) verbunden liefert:

$$\frac{a}{v^2} = \frac{R(1+2\alpha'_1 T)}{v\alpha_1'}$$

oder:

$$a = Rv\left[\frac{1}{\alpha_1'} + 2T\right].$$

Bezeichnet man mit α_1 die Grösse $\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dT}$, wo v_0 = spezifisches Volumen bei 0°, so lässt sich a auch schreiben:

$$a = \frac{Rv^2}{\alpha_1 v_0} + 2RvT.$$

Im vorhergehenden ist angenommen, dass a und b konstant sind. Die Gründe für die Annahme, dass dies beim Quecksilber für b sehr annähernd zutrifft, beruhen auf den folgenden von Traube[2]) erhaltenen Resultaten. Die Substanz Äthylacetat als ein typisch normaler mehratomiger Stoff ist zum Vergleich beigefügt.

Temperatur	10°	110°	170°	210°	225°	235°	350°
b für Quecksilber	14·07	—	—	14·16	—	—	14·24
b für Äthylacetat	—	79·5	83·0	87·6	91·1	95·4	—

Man wird bemerken, dass b für Quecksilber viel konstanter ist als dasjenige für Äthylacetat (oder andere normale Stoffe, Äther, Isopentan usw.). Die obigen Zahlen werden erhalten, indem man die van der Waalssche Gleichung auf die betreffenden Flüssigkeiten bei nahe

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 455 (1905).
[2]) Ann. d. Physik [4] **8**, 285 (1902).

beieinander liegenden Temperaturen in dem erforderlichen Bereich anwendet und nach b auflöst. Im Falle des Quecksilbers ist es daher wahrscheinlich, dass die aus der van der Waalsschen Gleichung berechneten Werte von a' wirklich ziemlich richtige Zahlen liefern werden. In Fällen, in denen b stark variiert, ist es nicht möglich, aus den mit der Gleichung erhaltenen Werten von a' Änderungen, welche von dem Ausdruck b herrühren, zu eliminieren.

Die Grösse α_1 für Quecksilber.

Nach den neuen Bestimmungen von Callendar und Moss[1]) wird der Ausdehnungskoeffizient genügend genau durch die Beziehung:

$$\alpha_1 = (18006 + 2T).10^{-8}$$

wiedergegeben. (Es ist nicht notwendig, im vorliegende Falle die genauere von ihnen angegebene Form zu benutzen.) Die Resultate sind die folgenden:

Temp.	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°	360°
$\alpha_1 . 10^4$	1·8006	1·8106	1·8206	1·8306	1·8406	1·8506	1·8606	1·8726 extra-poliert

Das spezifische Volumen von Quecksilber (L. u. B. Tabellen):

Temp.	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°	360°
$v . 10^2$	7·355	7·422	7·489	7·557	7·625	7·694	7·764	7·849

Aus den angegebenen Daten kann man jetzt a' für Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Es ist:

$$a = \frac{Rv^2}{\alpha_1 v_0} + 2RvT.$$

Temp.	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°	360°
a	4·441	4·568	4·699	4·830	4·967	5·101	5·243	5·426

Happel[2]) berechnete a' aus den kritischen Daten ($T_k = 1370$ abs., $p_k = 456$ Atm.). Die Happelschen Werte von T_k' und p_k' wurden erhalten, nachdem gefunden wurde, dass gesättigter Quecksilberdampf mit den seltenen Gasen „korrespondierte", und daher die Anwendung der van der Waalsschen empirischen Beziehung:

$$\log_{10}\frac{p}{p_k} = f\left\{\frac{T_k}{T} - 1\right\}$$

erlaubte. Der Wert von a' (wenn in die oben angewendeten Einheiten, nämlich cal./ccm, umgeformt wird) bei der kritischen Temperatur 1097°

[1]) Trans. Roy. Soc. A **211**, 1 (1911).
[2]) Ann. d. Physik [4] **13**, 351 (1904).

beträgt 7·523. Der Wert von $`a'$ für Quecksilber erfährt eine stetige Zunahme mit zunehmender Temperatur. Man kann aus den obigen Zahlen keinerlei Schlüsse über die Geschwindigkeit der Änderung von $`a'$ mit der Temperatur ziehen, denn es ist nicht zu vergessen, dass die Benedicksschе Formel selbst sich nur rechtfertigt, wenn a konstant ist, d. h. die oben erhaltenen Resultate zeigen nur die Nichtanwendbarkeit der Benedicksschen Formel auf den vorliegenden Fall. Es ist nicht unwahrscheinlich — und es wird in der Tat durch die später anzugebenden Resultate wahrscheinlich gemacht —, dass diese Formel gegen Änderungen von $`a'$ äusserst empfindlich ist, so dass, wenn nicht $`a'$ wirklich konstant ist, die Änderungen, die man erhält, übertrieben gross sein mögen. In einem solchen Falle, wo $`a'$ offenbar variiert, aber $b$ annähernd konstant bleibt, ist wahrscheinlich die beste Bestimmung von $`a'$ diejenige mittels der direkten Anwendung der van der Waalsschen Gleichung, nämlich:

$$a_i = \frac{v^2 RT}{(v-b)}.$$

Nimmt man b pro Gramm (aus der Traubeschen Tabelle) zu 0·0705 an, so findet man die folgenden Werte für a:

Temp.	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°	360°
a	4·807	4·747	4·730	4·729	4·749	4·771	4·803	4·845

Die Werte von $`a'$ weisen ein Minimum auf. Es ist wahrscheinlich, dass dies indessen von geringen Schwankungen in $b$ herrührt, d. h. es kann ein etwas ungenauer Wert von $b$ genommen worden sein. Die gesamte Änderung von $`a'$ mit T jedoch ist weit geringer als diejenige, die offenbar von der Benedicksschen Formel angegeben wurde. Das Bestehen des Unterschieds genügt indessen, um zu zeigen, dass $`a'$ innerhalb des ganzen Bereichs von 0 bis 360° mit der Temperatur variiert, obgleich nicht sehr ausgesprochen. Als Annäherung wollen wir aber beim Quecksilber zwecks Berechnung der latenten Verdampfungswärme $`a'$ und b als konstant betrachten. In der folgenden Tabelle sind die beobachteten Werte der latenten Wärme, d. h. die aus den Dampfdruckwerten der Clausius-Clapeyronschen Gleichung gewonnenen, angegeben. Die genauesten Werte für $\log p$ sind die neuerdings von Knudsen[1]) angegebenen, der fand, dass $\log p$ durch die Gleichung dargestellt werden kann:

$$\log_{10} p = 10{\cdot}5724 - 0{\cdot}847 \log T - \frac{3342{\cdot}26}{T},$$

[1]) Ann. d. Physik [4] **29**, 179 (1909).

woraus: $$\frac{\partial \log_{10} p}{\partial T} = -\frac{0{\cdot}847}{T} + \frac{3342{\cdot}26}{T^2},$$

und hieraus lässt sich die latente Wärme leicht erhalten. In der folgenden Tabelle sind auch die Werte der Bakkerschen Beziehung in der Gestalt $\left(\frac{a}{v_0} + \frac{RT}{M}\right)$ und auch der Milnerschen Beziehung in der Form $\left(\frac{2a}{v_0} + \frac{RT}{M}\right)$ angegeben.

Temperatur	$\left(\frac{a}{v_0} + \frac{RT}{M}\right)$	$\left(\frac{2a}{v_0} + \frac{RT}{M}\right)$	L (beob.)
0°	68·70 cal.	134·7 cal.	71·12
50	68·69	134·2	70·13
100	68·49	133·29	69·18
150	67·99	131·79	68·28
200	67·98	131·28	67·22
250	67·88	130·58	66·28
300	67·77	129·87	65·31
360	67·83	129·33	64·53

Kurbatow erhielt durch direkte Messung 67 kal. bei 360°.

Die Ergebnisse reichen aus, um die Bakkersche Beziehung als richtig von der Milnerschen zu unterscheiden. Es ist daher richtig, das Integral $\int K dv$ und nicht $\int v dK$ zu benutzen.

Eine sehr genaue Prüfung ist nicht möglich, denn die van der Waalsschen a und b sind nicht konstant — obgleich beim Quecksilber viel konstanter als in jedem andern Fall. Die für Kadmium und Zink früher angeführten Resultate von Traube sprechen ferner für die Richtigkeit der Bakkerschen Beziehung. Im allgemeinen aber nimmt — selbst beim Quecksilber — a mit steigender Temperatur zu. Der in einer frühern Tabelle auftretende Minimalwert mag oder mag nicht existieren, aber da der Wert von a beim kritischen Punkt, wie er sich aus den Happelschen Daten ableitet (mit den hier verwendeten Einheiten), 7·523 beträgt, scheint es am billigsten, anzunehmen, dass $\frac{\partial a}{\partial T}$ im allgemeinen positiv ist. Dies wird durch alle von Traube[1]) angegebenen Stoffe zum Ausdruck gebracht.

Versuchen wir, eine solche Änderung im Falle des Quecksilbers zu berücksichtigen. Die Bakkersche Gleichung wird jetzt:

$$L = \left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right)\frac{1}{v_0} + \frac{RT}{M}$$

[1]) Tabelle, loc. cit.

und da $\frac{\partial a}{\partial T}$ (in allen Fällen) positiv. ist, werden die von dem Ausdruck gegebenen numerischen Werte kleiner sein als vorher. So finden wir, indem wir $a_k = 7{\cdot}523$ und $a_{360^0} = 4{\cdot}845$ setzen und annehmen, dass a' eine lineare Funktion der Temperatur ist, dass $\frac{\partial a}{\partial T} = 3{\cdot}6 \,.\, 10^{-3}$ und daher bei 360^0 $\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right) = 2{\cdot}566$ und $\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right)\frac{1}{v_0} = 39$ cal. anstatt 64 bis 67 kal. Eine solche Diskrepanz beim Quecksilber muss übertrieben sein. Es ist äusserst wahrscheinlich, dass a' in dem Gebiet der kritischen Temperatur sich viel rascher ändert als etwa bei der Temperatur von 360^0, so dass für Berechnungen bei dieser Temperatur $\frac{\partial a}{\partial T}$ viel kleiner als $3{\cdot}6 \,.\, 10^{-3}$ sein muss.

Anwendung der alternativen Form der Bakkerschen Gleichung auf den Fall des Quecksilbers.

Die betreffende Gleichung ist:

$$L = \frac{RT}{M} \log \frac{v_1 - b}{v_0 - b},$$

wobei b als konstant betrachtet wird. v, das spezifische Volumen von Quecksilberdampf, erhält man genau, indem man den Dampf als vollkommenes Gas (bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Siedepunkt) behandelt. Dies rechtfertigt sich durch die Ergebnisse der Gebhardtschen Berechnungen des Dampfdrucks von Quecksilber unter Annahme der Gasgesetze auf Grund der Jewettschen Dampfdichtebestimmungen[1]). Das Mittel der unten angegebenen Werte von b ist aus den von Traube[2]) angeführten Daten wiederberechnet. Die übrigen in der Gleichung vorkommenden Grössen sind ebenfalls in die Tabelle eingesetzt worden.

Temp.	b ccm/g	v_0 ccm/g	v_1 ccm/g	$2{\cdot}3\,RT \ln \frac{v_1 - b}{v_0 - b}$	$L_{\text{beob.}}$
0^0	0·0703	0·0735	$4{\cdot}729 \,.\, 10^3$	69·8 cal.	71·12
50	0·0704	0·0742	$7{\cdot}991 \,.\, 10^2$	68·85 „	70·13
100	0·0705	0·0749	$3{\cdot}185 \,.\, 10^2$	66·9 „	69·18
200	0·0707	0·0763	$7{\cdot}023 \,.\, 10^1$	65·6 „	67·22
300	0·0710	0·0776	$7\,233 \,.\, 10^0$	65·5 „	65·31
360	0·0712	0·0785	$2{\cdot}596 \,.\, 10^0$	65·3 „	64·5 67·0
	Mittel 0·0707				

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 546 (1902).

[2]) Loc. cit.

Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung ist gut. Es ist gleichzeitig klar, dass die zweite Milnersche Beziehung viel zu grosse Werte liefern würde. Die obigen Ergebnisse können daher als weitere Anzeichen zugunsten des Gebrauchs des Ausdrucks $\int K dv$ anstatt von $\int v dK$ betrachtet werden.

Es ist zu beachten, dass der obige Ausdruck für $\int K dv$ sich aus der Gleichung: $$(p+K)(v-b)=RT$$ erhalten lässt, in der nicht angenommen wird, dass K notwendigerweise $\frac{a}{v^2}$ ist. Der Ausdruck nimmt jedoch die Konstanz von b an, und diese ist offenbar annähernd erfüllt. b ist viel konstanter als a. Der obige Ausdruck, d. h. die Bakkersche alternative Form ist daher im vorliegenden Fall viel vertrauenswürdiger als $\frac{a}{v_0}$ oder $\left(a-T\frac{\delta a}{\delta T}\right)\frac{1}{v_0}$ und dies trifft wahrscheinlich im allgemeinen zu.

Nachdem wir im vorhergehenden die Frage der Veränderlichkeit von 'a' beim Quecksilber und deren Wirkung auf die Ausdrücke für die latente Verdampfungswärme betrachtet haben, ist es jetzt notwendig, in einer allgemeinen Weise die Veränderungen von b zu erörtern, welche, obgleich sie offenbar beim Quecksilber von geringer Bedeutung sind, bei praktisch allen andern Stoffen — wenigstens allen mehratomigen — sehr erhebliche Grösse besitzen.

Allgemeine Betrachtungen über die Änderung von 'b' mit Temperatur und Volumen.

Für die Mehrheit der Stoffe sind die folgenden Tatsachen festgestellt worden:

a) In der homogenen Phase, sowohl der flüssigen wie der gasförmigen, nimmt b allmählich mit steigender Temperatur zu.

b) Beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand bei konstanter Temperatur erfährt b eine rasche Zunahme.

c) Das Bestehen der Erscheinungen der Übersättigung und Überhitzung.

d) Bei der kritischen Temperatur besteht ein Dichteunterschied[1]) zwischen der obern und der untern Schicht, und das System braucht Zeit, um homogen zu werden.

Es bestehen zwei Theorien über die Änderung von b mit T und v, die erwähnt werden müssen. Nach der ersten oder gewöhnlichen An-

[1]) Abgesehen von der stetigen durch die Erdschwere verursachten Abnahme der Dichtigkeit mit der Höhe.

sicht erfährt b eine allmähliche Zunahme mit steigender Temperatur, infolge der Abnahme des Binnendrucks. Es besteht ebenfalls eine rasche Zunahme beim Übergang vom flüssigen zum Dampfzustand, infolge der raschen Abnahme des Binnendrucks, die die Volumänderung bei konstanter Temperatur begleitet. Die Änderung von b wird als kontinuierlich und einem (unbekannten) Ausdehnungsgesetz gehorchend betrachtet. Bei einer gegebenen Temperatur wird angenommen, dass die Flüssigkeit ausschliesslich aus in allen Hinsichten gleichen Molekülen besteht. Vom Dampf wird angenommen, dass er gänzlich aus grössern Molekülen (grösseres b), die untereinander ebenfalls ähnlich sind, zusammengesetzt ist. Unter dieser Annahme, die die einfachste ist, ist es nicht leicht, einige der oben erwähnten Wirkungen, wie den Dichteunterschied in verschiedenen Teilen des Systems nach dem Verschwinden des Meniskus bei der kritischen Temperatur zu erklären.

Die zweite Theorie, nämlich diejenige von Traube[1]) nimmt an, dass wir es in allen Fällen mit Gemischen von Molekülen zu tun haben. Traube nimmt an, dass zwei Gruppen, die „liquidogenen" und die „gasogenen" Teilchen existieren, welche beide in jeder Phase vorhanden sind, von denen aber die liquidogenen im flüssigen und die gasogenen im gasförmigen Zustand vorherrschen[2]). Es wird vorausgesetzt, dass ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen den beiden Gruppen von Molekülen besteht, und dass dieses Gleichgewicht durch eine Temperaturänderung verschoben werden kann. Die gasogenen Teilchen werden als beträchtlich grösser betrachtet als die liquidogenen. Dies ist von dem Aufspalten associierter Moleküle, wie demjenigen von Wasser in der polymerisierten in die einfache Form, zu unterscheiden, da der Übergang vom liquidogenen zum gasogenen Teilchen sich in einer normalen nicht associierten Flüssigkeit vollziehen kann. Wenn wir den flüssigen Zustand bei zunehmender Temperatur betrachten, nimmt die Anzahl der gasogenen auf Kosten der liquidogenen Teilchen zu. Diese Änderung wird im Gebiet der kritischen Temperatur anfangen, sehr viel rascher zu verlaufen, wird aber nicht notwendig momentan stattfinden, und daher erhalten wir eine verständliche Erklärung für die Dichteunterschiede bei der kritischen Temperatur. Wenn nun dieser Vorgang der liquidogenen-gasogenen Umwandlung eine wirkliche Bedeutung besitzt, so ist klar, dass hierdurch ein weiteres Arbeitsglied in den Ausdruck für die latente Verdampfungswärme eingeführt werden

[1]) Ann. d. Physik [4] 8, 267 (1902).

[2]) Indessen hat später Traube selbst die Richtigkeit seiner Hypothese in Frage gezogen. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 475 (1907).

muss, denn eine Flüssigkeit besteht fast ganz aus „liquidogenen“ und ein Dampf fast ganz aus „gasogenen“ Teilchen.

Nach Traube gestattet uns die obige Theorie, die Änderung von b mit T und v als das Ergebnis der „chemischen“ Verwandlung des gasogenen in das liquidogene Teilchen zu betrachten. Anstatt des b in der van der Waalsschen Gleichung schreibt Traube den Ausdruck:

$$b = (1 - y)\, b_{fl.} + y\, b_{Gas},$$

wo y der Vergasungskoeffizient ist, „d. h. der Bruchteil der Gesamtmenge eines Grammoleküls einer Flüssigkeit, welche in den gasogenen Zustand übergegangen ist“.

Es ist nun die relative Grösse von $b_{fl.}$ und $b_{g.}$ zu betrachten. Nach den Berthelotschen Berechnungen ist der Wert von b beim absoluten Nullpunkt für CO_2 25·5 ccm. Letzteres besteht (nach Traube) nur aus liquidogenen Teilchen. Bei 0° findet sich für dasselbe Gas, dass $b = 51{\cdot}5$, welche Zahl (da es sich um den Gaszustand handelt) praktisch gänzlich als auf gasogene Teilchen Bezug habend angesehen werden kann. Daher ist das Verhältnis der Volumina des gasogenen und des liquidogenen Teilchens gleich 2 : 1. Es sei hervorgehoben, dass nach Traubes Ansicht Temperatur und Volumen keine (oder eine vernachlässigbar kleine) Wirkung auf das tatsächliche gasogene oder liquidogene Teilchen haben. Für Wasserstoff wurde ebenfalls gefunden, dass dasselbe Verhältnis galt. Traube betrachtet im ganzen etwa 22 normale Flüssigkeiten und liefert Anhaltspunkte dafür, dass das Verhältnis des Volumens des gasogenen Teilchens zu demjenigen des liquidogenen 1·83 oder annähernd 2 ist. Natürlich müssen diese Berechnungen nur als Annäherungen betrachtet werden. Macht man aber von diesem Verhältnis Gebrauch, so ist es möglich, y bei jeder gegegebenen Temperatur durch Beobachten des tatsächlichen Werts von b, nämlich b_t, zu berechnen, denn es ist:

$$b_t = (1 - y)\, b_{fl.} + y\, b_g,$$

und wenn wir annehmen, dass $b_{fl.} = b_0 = b$ beim absoluten Nullpunkt (angenommen, dass das liquidogene oder das gasogene Teilchen mit der Temperatur keine kontinuierliche Ausdehnung erfährt), und wenn wir ferner annehmen, dass $b_{g.} = 2\, b_{fl.} = 2\, b_0$, so ist:

$$y = \frac{b_t}{b_0} - 1.$$

Traube berechnete zur Illustration hierfür, dass bei 0° flüssiger Äther zu 8% aus gasogenen Teilchen besteht, während der Rest liquidogene Teilchen sind.

Nachdem wir jetzt die beiden Anschauungen über die Änderung von b mit T und v umschrieben haben, ist es notwendig, festzustellen, welche Wirkung jede von ihnen in dem Ausdruck für die latente Wärme erwarten lassen wird.

Wenn wir die gewöhnliche Ansicht einer kontinuierlichen Änderung von b mit Temperatur und Volumen annehmen, könnten wir die Temperaturwirkung in Rücksicht ziehen, indem wir einfach ausfindig machen, welcher Wert von b, etwa b_t, der van der Waalsschen Gleichung bei der Temperatur T genügen wird. Nehmen wir als erste Annäherung an, dass b linear mit v variiert, d. h.:

$$b_t = B(1 + Cv),$$

wo B und C Konstanten sind.

Betrachten wir die alternative Form der Bakkerschen Beziehung, so erhalten wir, wenn wir die kontinuierliche Änderung von b_t mit v berücksichtigen, folgendes:

$$L = \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v - B(1 + Cv)} = \frac{RT}{1 - BC} \log \frac{v_1 - \frac{B}{1 - BC}}{v_0 - \frac{B}{1 - BC}}.$$

Der gesättigte Dampf von Quecksilber gehorcht indessen dem Gasgesetz so genau, selbst bis zu 350° [der höchsten von Jewett[1]) untersuchten Temperatur], dass es zwecklos ist, zu versuchen, einen Wert für b in der Dampfphase zu erhalten, wie ein solcher durch einen Ausdruck $\frac{pv - RT}{p}$ gegeben werden könnte, denn die Ausdrücke pv und RT sind so nahe gleich, dass ein kleiner Versuchsfehler das Resultat vollkommen fälschen würde. Aus der Tatsache, dass sich b (im Falle des flüssigen Zustands) über ein weites Bereich mit der Temperatur kaum ändert, und da dies notwendig ebenfalls eine Änderung von v einschliesst — indem sich beide Wirkungen gleichzeitig unterstützen —, ist es billig, zu schliessen, dass b für Quecksilber nur wenig mit dem Volumen variiert. Dies stimmt mit dem Umstand überein, dass die einfache Form $L = \log \frac{v_1 - b_t}{v_0 - b_t}$ gut stimmt. Der oben angeführte Ausdruck, in welchem die Änderung von b mit v berücksichtigt ist, wird später im Zusammenhang mit einer andern Substanz (Äther) betrachtet werden.

Nun wollen wir die Wärmewirkung, die ausser dem Bakkerschen Effekt auf Grund der Traubeschen Theorie vorauszusehen ist, erörtern.

[1]) Phil. Mag. **4**, 553 (1902).

Traube zeigt, dass diese durch Anwendung der wohlbekannten Gleichung:

$$q = \frac{-4{\cdot}584\,(\log K_2 - \log K_1)\,T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

gefunden werden kann.

$$K_1 = \frac{y_1}{100 - y_1}, \qquad K_2 = \frac{y_2}{100 - y_2}.$$

Für Quecksilber bei 10^0 $\quad b_{t_1} = 14{\cdot}07 \quad b_0 = 14{\cdot}00$

210 $\quad b_{t_2} = 14{\cdot}16$

$$y_1 = \frac{b_{t_1}}{b_0} - 1 = \frac{14{\cdot}07}{14{\cdot}00} - 1 = 0{\cdot}005,$$

$$y_1 = \frac{b_{t_2}}{b_0} - 1 = \frac{14{\cdot}16}{14{\cdot}00} - 1 = 0{\cdot}011.$$

Daher: $\quad K_1 = 5 . 10^{-5}$ und $K_2 = 1{\cdot}1 . 10^{-4}$.

Somit: $$q = \frac{4{\cdot}585 . 0{\cdot}3424 . 283 . 483}{200 . 200} = 5{\cdot}4 \text{ kal./g}.$$

Diese Rechnung ist wegen der geringen Änderungen, die b_t selbst innerhalb eines weiten Temperaturbereichs erfährt, einem sehr grossen Fehler ausgesetzt. Es ist z. B. ganz wohl möglich, dass b_t wirklich konstant ist, in welchem Fall $q = 0$. Da wir wissen, dass a variiert, und b_t aus einer Gleichung (der van der Waalsschen) erhalten wird, die diese Variable enthält, so können die Änderungen von a sich als anscheinende Änderungen von b_t fühlbar machen. Anderseits mag b_t wirklich mit der Temperatur schwach variieren. Die für $\frac{\delta b}{\delta t}$ angegebenen Zahlen sind, wie bereits erwähnt, nicht sehr genau. Es würde ganz berechtigt sein, anzunehmen, dass $\frac{\delta b}{\delta T}$ nur einen halb so grossen Wert wie oben besitzt. In diesem Fall ergibt sich q zu 3·8 kal. Der eine oder der andere dieser Werte, d. i. 5·4 oder 3·8, ist ein kleines Korrektionsglied an dem Gesamtwert von ungefähr 70 kal.

Man kann daher sagen, dass im Falle des Quecksilbers durch die Berücksichtigung der Änderung von b mit dem Volumen auf Grund der ersten oder gewöhnlichen Ansicht keine merkliche numerische Änderung in dem analytischen Ausdruck für die latente Wärme (d. i. der alternativen Form der Gleichung von Bakker) hervorgerufen wird. Durch Berücksichtigung der Änderung von b auf Grund der Traubeschen Theorie der gasogenen und liquidogenen Teilchen wird ein kleines Korrektionsglied, das sich auf 3 bis 4 kal. oder vielleicht weniger be-

läuft, in den Ausdruck eingeführt. Diese beiden Resultate stehen im Einklang mit der Tatsache, dass die einfache Form der Beziehung, in welcher b_i als vom Volumen unabhängig betrachtet wird, numerische Werte liefert, die mit dem beobachteten L in guter Übereinstimmung stehen, indem der Unterschied nur ein oder zwei Kalorien auf einen Gesamtbetrag von ca. 70 kal. beträgt. Vom Standpunkt der im Falle des Quecksilbers angegebenen Werte wird man sehen, dass wir keine Grundlagen besitzen, auf welche wir eine Wahl zwischen den beiden betrachteten Zustandstheorien stützen könnten. Die Frage der Gültigkeit der Traubeschen Theorie, die, wie zugestanden werden muss, eine sehr anziehende „chemische" Grundlage für die Änderung von b mit T und v nahelegt, wird im Zusammenhang mit der normalen mehratomigen Substanz Äther später aufgenommen werden.

Im Falle des Quecksilbers haben wir daher die folgenden Schlussfolgerungen erzielt:

1. dass das Integral $\int K dv$ der richtige Ausdruck für die bei der Verdampfung geleistete innere Arbeit ist;

2. dass eine Zustandsgleichung von der Form

$$(p + K)(v - b) = RT$$

die Integration des Ausdrucks $K dv$ in Ausdrücken von b gestattet, und dass der resultierende Ausdruck, der die alternative Form der Bakkerschen Beziehung genannt werden kann, nämlich:

$$L = \frac{RT}{M} \log \frac{v_1 - b}{v_0 - b},$$

wo b konstant ist, numerische Werte liefert, die mit der beobachteten latenten Wärme in guter Übereinstimmung stehen;

3. der Ausdruck $\left(a - T\frac{\delta a}{\delta T}\right)\frac{1}{v_0}$ ist nicht in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten L. Die Grösse a ist nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern ebenfalls eine Funktion des Volumens, die beim Übergang vom flüssigen in den Dampfzustand eine rasche Änderung erfährt. Es ist daher empfehlenswert, $\int K dv$ eher in Ausdrücken von b als in solchen von a zu integrieren, da die Werte von b, die wir besitzen, offenbar eine genauere physikalische Bedeutung haben.

Berechnungen, die sich auf die thermischen Eigenschaften von Argon und Xenon gründen.

Happel[1]) hat gezeigt, dass Quecksilberdampf mit den seltenen Gasen korrespondiert, d. h. dass sie dem Gesetz der übereinstimmenden

[1]) Ann. d. Physik [4] **13**, 351 (1904).

Zustände gehorchten. Es könnte daher erwartet werden, dass diese Gase sich, soweit der Mechanismus der Verdampfung in Betracht kommt, dem Quecksilbsr ganz ähnlich verhalten würden. Die folgenden Rechnungen von einigermassen ähnlicher Natur wie die schon auf das Quecksilber angewandten, wurden an den seltenen Gasen *Ar* und *Xe* vorgenommen. Zu allererst ist der Wert von a' für Argon erforderlich. Prüfen wir die Benedickssche Gleichung, um zu sehen, ob a eine Konstante ist. Das spezifische Volumen des flüssigen Argons ist von Baly und Donnan[1]) bei verschiedenen Temperaturen über das Bereich 84 bis 90° abs. angegeben worden. Man kann daher leicht den jeweiligen Ausdehnungskoeffizienten α_1' berechnen, und aus der Benedicksschen Gleichung, nämlich:

$$a = \frac{Rv}{\alpha_1'} + 2RvT,$$

erhält man die folgenden Werte für a:

T (abs.)	84°	86°	88°	90°
a	13·555	13·650	13·874	14·313

Man sieht, dass a' mit steigender Temperatur stetig zunimmt. Nicht einmal für einen so einfachen Stoff wie Argon ist a' konstant. Bei der kritischen Temperatur ($T_k = 155{\cdot}6$) wird a von Happel[2]) zu $1000 . 10^6$ angegeben, wenn die Einheiten g, ccm, Erg. sind. Wenn 1 kal. als Energieeinheit genommen wird, ist $a_{T_k} = 24$, in welchem Falle wir dieselben Einheiten haben wie in der obigen Tabelle. Der Benedicksche Ausdruck kann, worauf schon hingewiesen wurde, nicht dazu verwendet werden, einen richtigen Wert von $\frac{\delta a}{\delta T}$ zu liefern, aber als eine sehr rohe Annäherung können wir vielleicht die obigen Zahlen benutzen. Die Ausrechnung des Werts von $\left(a - T\frac{\delta a}{\delta T}\right)\frac{1}{v_0}$ bei 85° abs. ergibt ein Resultat von ungefähr 6 kal., während die beobachtete latente Wärme 38·1 kal. beträgt. Das bedeutet, dass die Diskrepanz sogar noch grösser ist als beim Quecksilber. Es kann nur zufällig sein, dass Happel[3]) und Rudorf[4]) eine mehr oder weniger annähernde Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten von L fanden, auf Grund der Annahme, dass

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 914 (1902).
[2]) Ann. d. Physik [4] **21**, 362 (1906).
[3]) Loc. cit.
[4]) Ann. d. Physik [4] **29**, 766 (1909).

a konstant war. Es ist klar, dass $\frac{\partial a}{\partial T}$ in Wirklichkeit viel kleiner sein muss, als das aus den obigen Zahlen erhaltene. Es ist unmöglich, mit den bisher erhaltenen Daten die relative Anwendbarkeit der Ausdrücke für die latente Wärme zu vergleichen; der einzige Schluss, zu dem wir kommen können, ist, dass a stärker variiert als beim Quecksilber.

Im Zusammenhang mit Xenon hat Rudorf[1]) einige Werte von $`a'$ und $`b'$ aus den Isothermen des Gases und auch aus den kritischen Daten berechnet. Bei der Temperatur von 237·3° (510·3° abs.) erhielt Rudorf, indem er $`a'$ (innerhalb enger Grenzen) vom Volumen unabhängig annahm, die Werte von $b = 63{\cdot}5$ und 47·28, was keine in die Augen springende Übereinstimmung bedeutet. Bei der Temperatur 11·2° (284·2° abs.) ist $b = 54{\cdot}04$. Indem er einen Mittelwert für b nahm, nämlich 54·94, berechnete Rudorf a für die erwähnten Temperaturen:

Temperatur 237·3°:

v_1	736·4	680·1	497·4	436·2
$a \cdot 10^{-5}$	32·38	31·74	32·33	31·39

Temperatur 11·2°:

v_1	702·3	490·0
$a \cdot 10^{-5}$	31·28	31·99

Der Mittelwert von a ist $31{\cdot}85 \cdot 10^5$. Aus den kritischen Daten ($T_k = 287{\cdot}75°$ abs. oder 14·75°) berechnet, ist $a = 31{\cdot}24 \cdot 10^5$ oder 5·75, wenn die Einheiten g, ccm, kal. sind. Es würde deshalb scheinen, dass a ziemlich konstant ist, dass aber b variiert. Man beachte die Temperatur 171° abs. Nach Ramsay und Travers ist die Dichte vom flüssigen Xenon 3·52. Betrachtet man den Wert von $`a'$ als konstant, nämlich 5·75 in Kalorieeinheiten, so liefert die Bakkersche einfache Beziehung $\frac{a}{v_0} = 20{\cdot}3$ kal. Der Milnersche Ausdruck würde unter denselben Bedingungen 40·6 kal. geben. Der beobachtete Wert von L ist 21·4 kal. Es liegt demnach anscheinend gute Übereinstimmung zwischen dem Bakkerschen Ausdruck und dem beobachteten Wert vor. Aber die Werte von $`a'$ sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht unabhängig von der Temperatur. Weitere mühsame Rechnung, die hier nicht wiedergegeben zu werden braucht, da sie zu einem negativen Ergebnis führte, zeigte, dass die Werte von $`a'$ nach der Benedicksschen Formel[2])

[1]) Ann. d. Physik [4] **29**, 774 (1909).

[2]) Für diese Berechnungen wurden die neuerdings von Gray und Patterson berechneten Werte der spezifischen Volumina von gasförmigem und flüssigem Xenon benutzt.

weit davon entfernt waren, konstant zu sein. Dieses Resultat dient nur dazu, die Nichtanwendbarkeit der Benedicksschen Formel (wegen der Annäherungsnatur der van der Waalsschen Gleichung) selbst im denkbar einfachsten Fall eines einatomigen Stoffs zu zeigen. Diejenigen Anhaltspunkte jedoch, die wir besitzen, weisen darauf hin, dass der Bakkersche Ausdruck eher als der Milnersche den experimentellen Werten am nächsten kommt.

II. Berechnungen, die auf den thermischen Eigenschaften des Äthyläthers $(C_2H_5)_2O$ beruhen.

Dieser Stoff ist als typisches Beispiel einer normalen, mehratomigen Flüssigkeit gewählt worden. Die erste Untersuchung betrifft die Frage, ob a mit der Temperatur variiert.

Die Werte von a werden in diesem Falle nicht aus der Benedicksschen Formel, sondern direkt aus der van der Waalsschen Gleichung in der Gestalt

$$a = \frac{RTv^2}{v-b}$$

erhalten, wo p (in der Flüssigkeit) gegenüber $\frac{a}{v^2}$ vernachlässigt worden ist. Die Werte für b sind der schon erwähnten Tabelle von Traube entnommen worden. Man erhält so die folgenden Werte für a:

Temp.	b ccm/g	v (orthobar) *Ramsay* u. *Young*	$a = \frac{RTv^2}{v-b}$
6°	1·055	1·358	45·73
65	1·089	1·517	49·12
105	1·100	1·660	50·27

Man sieht wieder, dass a mit zunehmender Temperatur ansteigt. $\frac{\partial a}{\partial T}$ ist nicht konstant, hat aber im Mittel einen Wert von 0·044. Bei 0° ist $\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right) = 33$.

Daher:

$$L_{\text{ber.}} = \left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right)\frac{1}{v_0} + \frac{RT}{M} = \mathbf{32\ kal.}$$

$$L_{\text{beob.}} = \mathbf{93\ kal.}\ \text{(Ramsay u. Young).}$$

Die Diskrepanz ist sehr gross. Wenn wir die weniger genaue Form der Bakkerschen Gleichung anwenden, nämlich $\frac{a_t}{v_0}$, erhalten wir augenscheinlich Werte, die eine geringere Diskrepanz aufweisen, aber abge-

sehen von der Ungültigkeit einer solchen Rechnung, ist es klar, dass irgendeine weitere Modifikation der Formel erforderlich ist.

Nun wollen wir die alternative Form der Bakkerschen Gleichung anwenden, nämlich:

$$L = \frac{RT}{M} \log \frac{v_1 - b}{v_0 - b},$$

wo b als konstant angenommen wird, und sein Mittelwert gleich 1·085 ist. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Berechnung und des Versuchs.

Temp.	$v_0 - b$	v_1 (orthobar) *Ramsay* u. *Young*	$v_1 - b$	$2{\cdot}3\frac{RT}{M} \ln \frac{v_1 - b}{v_0 - b}$	L_1 beob. *Ramsay* u. *Young*
5°	0·273	973·6	972·5	60·7 cal.	92 cal.
65	0·428	128·4	127·3	52·0	77·6
105	0·575	47·62	46·5	44·4	67
155	0·787	16·18	15·0	33·6	48·5

Bei gewöhnlichen Temperaturen beträgt die berechnete latente Wärme ungefähr $^2/_3$ der beobachteten. Das ist früher bei vielen normalen Flüssigkeiten, z. B. Äthylformiat, Methylformiat, Äther, Methylpropionat, Benzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Isopentan usw.[1]) bemerkt worden.

Man wird in der obigen Tabelle sehen, dass die numerischen Werte der beiden letzten Kolonnen sich mit steigender Temperatur ziemlich rasch nähern. Es scheint, dass bei einer höhern Temperatur die beiden Werte gleich sein würden. Auf diesen Punkt wird später Bezug genommen werden. Augenblicklich haben wir von verschiedenen Gesichtspunkten aus die Diskrepanz zu betrachten, die innerhalb des ganzen in der Tabelle vorkommenden Temperaturbereichs zwischen dem berechneten und dem beobachteten L besteht. Die erste Frage betrifft die Änderung von b mit dem Volumen. Nehmen wir die bereits angegebene lineare Beziehung zwischen b und v an. Dann erhält die alternative Form der Bakkerschen Beziehung die Gestalt:

$$L = \frac{RT}{1 - BC} \log \frac{v_1 - \frac{B}{1 - BC}}{v_0 - \frac{B}{1 - BC}}.$$

Man beachte die Temperatur 5°.

Das orthobare Volumen von 1 g Äther im flüssigen Zustand ist 1·358 ccm
„ „ „ „ 1 g „ „ gasförmigen „ „ 973·6 ccm.

[1]) Vgl. Traube, Ann. d. Physik [4] 5, 555 (1901).

$b_{(\text{Flüssigkeit})} = 1{\cdot}055$,

$b_{(\text{Dampf})} = 1{\cdot}263$, $\quad b_{(\text{Dampf})}$ als $\frac{v_k}{3}$ angenommen.

Daher:

$$C = 2{\cdot}035 \,.\, 10^{-4}, \qquad B = 1{\cdot}06\,.$$

Die Einführung dieser Zahlen in den obigen Ausdruck und die Auswertung des Ausdrucks selbst führt zu einem numerischen Wert, der mit dem frühern, durch den einfachern Ausdruck gegebenen Resultat praktisch identisch ist. Selbst wenn wir $b_{(\text{Flüssigkeit})}$ und $b_{(\text{Dampf})}$ in ziemlich übertriebenem Masse verschieden machen, nämlich dadurch, dass wir schreiben $b_{(\text{Dampf})} = 1{\cdot}8\, b_{(\text{Flüssigkeit})}$, wobei die Grösse 1·8 durch das Verhältnis des Volumens des gasogenen zum liquidogenen Teilchen nach der Traubeschen Theorie, welche Theorie wir indessen, wie wohl verstanden sein mag, hier nicht annehmen, nahegelegt wird, finden wir wieder, dass der numerische Wert von L berechnet praktisch derselbe ist wie zuvor. Dasselbe ist der Fall, wenn wir $b_{(\text{Dampf})}$ gleich $^1/_2\, v_k$ (anstatt $^1/_3\, v_k$) annehmen[1]). In diesem Falle ist $C = 1{\cdot}8 \,.\, 10^{-3}$, und der schliesslich berechnete Wert für L ist wie vorher 60 kal. an Stelle von 90.

Ausser der oben benutzten Beziehung zwischen b und v besteht eine andere, die nach Dieterici[1]) „in Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen von H. A. Lorentz, van der Waals, G. Jäger und Boltzmann“ steht. Die Beziehung lautet:

$$b = b_c - \alpha \frac{b_c^2}{v},$$

wo α und b_c Konstanten sind[2]). Nimmt man den Fall des Äthers bei 5°, so findet man aus den angegebenen Daten, dass $\alpha = 0{\cdot}178$ und $b_c = 1{\cdot}262$.

Die alternative Form der Bakkerschen Beziehung ist jetzt:

$$L = RT \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v - b} = RT \int_{v_0}^{v_1} \frac{v\,dv}{v^2 - b_c v + \alpha b_c^2}$$

Um dies zu integrieren, setze man:

$$A = b_c(^1/_2 + \sqrt{^1/_4 - \alpha}) = 0{\cdot}9692$$

$$B = b_c(^1/_2 - \sqrt{^1/_4 - \alpha}) = 0{\cdot}2928$$

und das Integral kann geschrieben werden:

[1]) Vgl. Dieterici, Ann. d. Physik [4] 5, 62 (1901).

[2]) Von dieser Stelle ab bedeutet α die Konstante, also nicht wie vorher den Ausdehnungskoeffizienten.

$$\int_{v_0}^{v_1} \frac{v\,dv}{(v-A)\,(v-B)}$$

was schliesslich liefert:

$$L = \frac{A}{A-B} \log \frac{v_1 - A}{v_0 - A} - \frac{B}{A-B} - \frac{v_1 - B}{v_0 - B}.$$

Für den besondern in Rede stehenden Fall findet man L_{berechne} gleich 66·94 kal./g.

Das ist ein höherer Wert als 60·7 kal., wie er unter der Annahme des konstanten b erhalten worden ist. Es bleibt aber noch eine sehr grosse Abweichung zwischen dem obigen Wert und dem gefundenen, nämlich 92 kal. Demnach haben beide Ausdrücke, die dazu benutzt worden sind, die kontinuierliche Änderung von b mit v zu berücksichtigen, es nicht vermocht, das berechnete mit dem gefundenen L in Übereinstimmung zu bringen. Es scheint daher, dass irgend ein anderes Wärmeglied vorliegt, welches durch die kontinuierliche Änderung von b mit v nicht in Rücksicht gezogen wird.

Betrachten wir nun die Frage der Diskrepanz auf der Grundlage der Traubeschen Theorie des Gleichgewichts der liquidogenen und gasogenen Teilchen. Wir könnten uns vorstellen, dass der Verdampfungsprozess in zwei Stadien verläuft:

Zuerst werden die liquidogenen Teilchen (fast alle) in gasogene umgewandelt, obgleich das System natürlich noch anscheinend flüssig ist.

Zweitens gehen die gasogenen Teilchen im pseudoflüssigen Zustand in den wahren Dampfzustand über, ohne weitere „chemische" Änderung.

Diese beiden Vorgänge involvieren eine Wärmeabsorption. Man wird bemerken, dass nur der zweite Vorgang es ist, der durch die analytischen Ausdrücke, d. i. die Bakkersche Beziehung in ihren beiden Formen berücksichtigt wird. Die beim ersten Vorgang aufgenommene Wärme kann die „Gasogenisierungswärme" (Traube) genannt werden. Versuchen wir, diese Grösse q (pro Gramm) Flüssigkeit für Äther bei 5° zu berechnen, indem wir uns der Traubeschen b_t-Daten bedienen.

Wir finden die folgenden Werte:

$b_0 = 72{\cdot}2$ ccm (pro Grammol)

$b_{t=5^\circ} = 78{\cdot}1$ ccm „ „

$b_{t=65} = 80{\cdot}6$ ccm „ „

woraus: $y_1 = 0{\cdot}0817$ $K_1 = 8{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$

$y_2 = 0{\cdot}1162$ $K_2 = 1{\cdot}163 \cdot 10^{-3}$

und daher ist, wenn wir van't Hoffs isochoren Ausdruck, wie vorher, benutzen:

$$q_{\text{pro Gramm}} = \frac{4{\cdot}584 \,.\, 0{\cdot}1534 \,.\, 278 \,.\, 338}{60 \,.\, 74} = 15 \text{ kal. (annäh.)}$$

Nimmt man die Werte von b_t, K_1, y_2 und K_2 bei 35°, so findet man q (pro Gramm) = **14 kal.**

Durch Addition der Wärmemengen, die den beiden erwähnten Vorgängen entsprechen, sollten wir finden, dass eine „modifizierte Bakkersche Beziehung" gilt, nämlich:

$$\frac{RT}{M} \log \frac{v_1 - b_t}{v_0 - b_t} + q = L.$$

Die Grösse auf der rechten Seite ist

$$(60{\cdot}7 + 15) \text{ oder } \mathbf{75{\cdot}7 \text{ kal.}}$$

$$L \text{ gefunden} = \mathbf{92 \text{ kal.}}$$

Es bleibt noch eine Diskrepanz, obgleich beträchtlich geringer als früher. Es muss indessen darauf hingewiesen werden, dass — wie wir schon beim Quecksilber gesehen haben, wo die Gasogenisierungswärme nahezu Null ist — die Werte für q sehr stark von der Genauigkeit der b_t-Bestimmungen abhängig sind. Diese ihrerseits werden von Änderungen von a beeinflusst, und wir haben bereits gesehen, dass a für Äther beträchtlich variiert. So finden wir, wenn wir die Werte von b_t bei resp. 155 und 194° (der kritischen Temperatur) nehmen, dass q jetzt beträchtlich grösser ist, nämlich 48 kal./g Flüssigkeit. Diese Grösse ist an sich allein ausreichend, um die ganze latente Wärme bei einer hohen Temperatur, wie 155°, zu erklären. Dass indessen eine Zunahme von q mit zunehmender Temperatur den Erwartungen entgegen ist, erhellt deutlich aus der Tatsache, dass bei Annahme der Richtigkeit der Traubeschen Theorie bei den höhern Temperaturen weniger liquidogene Teilchen pro Gramm Flüssigkeit vorhanden sind als bei den niedrigern; und ferner muss die gesamte latente Wärme allmählich abnehmen und in der Nähe der kritischen Temperatur Null werden. Diese allmähliche Abnahme der gesamten latenten Wärme mit dem Anstieg der Temperatur ist offenbar der Grund, weshalb die beiden in der Tabelle auf Seite 215 angegebenen Gruppen von Werten, wo die Existenz des q-Gliedes nicht vorausgesetzt ist, sich gegenseitig langsam nähern. Nach den obigen Überlegungen ist es wahrscheinlich, dass die Werte von b_t (bei gewöhnlichen sowohl als auch bei höhern Temperaturen) nur sehr annähernd richtig sind. Es muss daher die Frage ziemlich offen gelassen werden, ob die Zuzählung des q-Gliedes, wenn es

genau bekannt ist, die Diskrepanz zum Verschwinden bringen und in Verbindung mit dem Bakkerschen Ausdruck ein quantitatives Äquivalent für L liefern würde.

In der obigen Methode der Behandlung ist der Verdampfungsvorgang in zwei Teile geteilt worden, (1) einen, der den Übergang der liquidogenen in die gasogenen Teilchen betrifft, d. h. q und (2) das Wärmeäquivalent der Arbeit, die geleistet wird, d. h. den Bakkerschen Ausdruck $\int K dv$. Es wurde indessen angenommen, dass die liquidogenen und gasogenen Teilchen an sich keine Ausdehnung erfahren. Wenn eine solche stattfindet, könnten wir sie wie vorher, unter Annahme desselben Ausdehnungsgesetzes darstellen. Wir erhalten dadurch Folgendes:

$$L = RT\int_{v_0}^{v_1} \frac{v\,dv}{v^2 - b_c v + a b_c^2} + q$$

Für Äther bei 5° ist das erste Glied auf der rechten Seite, wie vorher 66·9 kal., das zweite ist 15 kal., so dass $L_{\text{berechnet}}$ (annähernd) 82 kal. beträgt, während 92 kal. beobachtet worden sind. Die Übereinstimmung ist besser, aber noch nicht gut. Es sei indessen darauf hingewiesen, dass diese Annahme einer allmählichen Ausdehnung jedes individuellen (einerlei ob liquidogenen oder gasogenen) Teilchens von Traube nicht berücksichtigt worden ist, so dass Obiges in Wirklichkeit eine Modifikation seiner Theorie bedeutet. Es ist indessen eine Komplikation, von der man bereitwilligst absehen würde; und im Hinblick auf die Zweifelhaftigkeit des Wertes 15 kal: für q im obigen Falle mag eine solche Komplikation tatsächlich nicht notwendig sein.

Das Folgende ist eine Zusammenfassung der Schlussfolgerungen, zu denen wir als Resultat von Betrachtungen über das Verhalten von Äther gelangt sind.

1. Nachdem die Gültigkeit des Ausdrucks $\int K dv$ aus Betrachtungen, die sich auf das Verhalten von Quecksilber gründeten, ziemlich sicher festgestellt worden war, ist gezeigt worden, dass seine Integration viel vertrauenswürdiger ist, wenn er in Ausdrücken von b, als wenn er in solchen von a gegeben ist, nämlich:

$$\int_{v_0}^{v_1} K dv = RT \log \frac{v_1 - b}{v_0 - b} - p(v_1 - v_0),$$

wobei b als unabhängig von v angenommen wird. (Wenn die van der

Waalssche Gleichung richtig wäre, würde es natürlich gleichgültig sein, welche Form der Integration wir anwenden.)

2. Der Ausdruck $\int K dv$ umfasst indessen nicht den ganzen Mechanismus der Verdampfung. Auch scheint es nicht möglich, die Abweichung der Änderung von b mit dem Volumen (beim Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf) zuzuschreiben, unter der Annahme, dass b kontinuierlich mit v variiert. Zwei verschiedene Ausdrücke für diese Art von kontinuierlicher Änderung sind untersucht worden, aber die Diskrepanz zwischen den berechneten und den gefundenen Werten von L blieb praktisch wie vorher. Wenn wir die Traubesche Theorie der gasogenen und liquidogenen Teilchen annehmen, erhalten wir ein Korrektionsglied, die „Gasogenisierungswärme", das die berechneten und die beobachteten Werte von L näher aneinander bringt, aber noch eine Abweichung zwischen ihnen übrig lässt. Wie weit dieser „Diskrepanzrest" von einem Fehler in der Theorie oder von einem Fehler in den zur Berechnung benutzten Daten herrührt, ist eine offene Frage geblieben.

3. Es ist ein Versuch gemacht worden, den Gedanken einer kontinuierlichen Änderung von b mit v mit dem Gedanken der Umwandlung der gasogenen und liquidogenen Teilchen zu vereinigen, durch gleichzeitige Einführung beider Effekte in den analytischen Ausdruck für L, welcher die Form annimmt:

$$L = \frac{RT}{M}\int_{v_0}^{v_1} \frac{v\,dv}{v^2 - b_c v + a b_c^2} + q.$$

Dieser gibt beim Äther bei 5° den Wert 82 kal., während L zu 92 kal. gefunden worden ist.

III. Allgemeine Betrachtungen und Schluss.

Auf den vorhergehenden Seiten haben wir die relative Anwendbarkeit der Ausdrücke $\int K dv$ und $\int v dK$ einer Betrachtung unterzogen, und es ist zu dem Schluss gelangt worden, dass $\int K dv$ der richtigere Ausdruck ist, dass er aber doch nicht im allgemeinen (d. h. für mehratomige Flüssigkeiten) Resultate liefert, die mit dem Versuch in quantitativer Übereinstimmung stehen. Von dem Ausdruck $K dv$ kann natürlich nur erwartet werden, dass er die innere Arbeit angibt, welche bei der Trennung der Moleküle geleistet wird, wenn sie aus der Flüssigkeit in Dampf übergehen, aber er berücksichtigt nicht die fernere Arbeit, die erforderlich ist, die liquidogenen in die gasogenen Teilchen umzu-

wandeln — angenommen, dass solche Individuen existieren. Nun erscheint es mir genauer, in dem Ausdruck für die mechanische Arbeit nicht K, sondern $K+p$ oder ϑ zu verwenden, da dies den gesamten Binnendruck oder die gesamte zusammenziehende Kraft, die auf die Moleküle ausgeübt wird, bedeutet. Nehmen wir an, dass dies zutrifft, so ist der Ausdruck für die geleistete innere mechanische Arbeit ϑdv oder $\left(\int K dv + \int p dv\right)$ oder $\left(\int K dv + p(v_1 - v_0)\right)$.

Der allgemeinste Ausdruck für $\int K dv$, in dem Rücksicht auf die Änderung von b mit dem Volumen (und nebenbei mit der Temperatur) genommen worden ist, lautet:

$$\int_{v_0}^{v_1} K dv = RT \int_{v_0}^{v_1} \frac{v dv}{v^2 - b_c v + \alpha b_c^2} - p(v_1 - v_0).$$

Daher ist die gesamte mechanische innere Arbeit, die bei der Trennung der Moleküle geleistet wird:

$$RT \int_{v_0}^{v_1} \frac{v dv}{v^2 - b_c v + \alpha b_c^2}.$$

Nun umfasst die innere latente Wärme nicht nur dieses Glied, sondern auch auf der Grundlage der Traubeschen Theorie die Gasogenisierungswärme q. Das ist:

$$L_i = RT \int_{v_0}^{v_1} \frac{v dv}{v^2 - b_c v + \alpha b_c^2} + q,$$

und daher ist die gewöhnliche latente Wärme L gegeben durch den Ausdruck:

$$L = RT \int_{v_0}^{v_1} \frac{v dv}{v^2 - b_c v + \alpha b_c^2} + p(v_1 - v_0) + q.$$

Man wird bemerken, dass dieser Ausdruck von einem früher erhaltenen durch den Zusatz des Glieds $p(v_1 - v_0)$ abweicht. Dies ist daher die Änderung, die dadurch herbeigeführt wird, dass man $\int \vartheta dv$ an Stelle von $\int K dv$ als den Ausdruck der innern Arbeit nimmt.

Durch Anwendung des obigen Ausdrucks auf den Fall des Quecksilbers bei 0°:

$$RT \int_{v_0}^{v_1} \frac{v dv}{v^2 - b_c v + \alpha b_c^2} = RT \log \frac{v_1 - b_t}{v_0 - b_t} = 69{\cdot}8 \text{ cal.},$$

da b hinsichtlich v und T sehr annähernd konstant ist.

q ist nicht grösser als 3 bis 4 kal.

$$p(v_1 - v_0) = 2{\cdot}70 \text{ kal.},$$

daher: L berechnet $= 75{\cdot}5$ kal.

L beobachtet $= 71{\cdot}12$ kal.

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Im Falle des Äthers bei 5°:

$$RT\int_{v_0}^{v_1}\frac{v\,dv}{v^2 - b_c v + a b_c^2} = 66{\cdot}94 \text{ kal.}$$

$$q = 15 \text{ kal. (annähernd)}$$

$$p(v_1 - v_0) = \frac{RT}{M} = 7{\cdot}5 \text{ kal.}$$

Demnach: L berechnet $= 89{\cdot}4$ kal./g

L beobachtet $= 92$ kal./g.

Die Übereinstimmung ist hier ebenfalls befriedigend.

Es dürfte angebracht sein, zum Schluss nochmals zu betonen, dass der obige Ausdruck für die latente Wärme auf den folgenden Annahmen ruht:

1. dass die innere mechanische Arbeit durch den Ausdruck $\int\theta\,dv$ gegeben ist;

2. dass b im allgemeinen mit Volumen und Temperatur kontinuierlich variiert;

3. dass sich b ausser infolge von 2 auch wegen der Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den liquidogenen und gasogenen Teilchen ändern kann.

Die Theorie der liquidogenen und gasogenen Teilchen scheint daher eine Notwendigkeit zu sein, um die im Verlauf des Verdampfungsvorgangs absorbierte latente Wärme quantitativ erklären zu können. Es muss indessen bemerkt werden, dass keine sehr sichern unabhängigen Beweise quantitativer Art bisher zu ihrer Stütze beigebracht worden sind. Sie muss daher eher als einleuchtend als als bewiesen erachtet werden.

Die wirkliche Schwierigkeit des ganzen Problems konzentriert sich um die Inkonstanz der „Konstanten" der van der Waalsschen Gleichung. Es ist wenig Fortschritt auf dem Gebiete des Mechanismus der Verdampfung zu erhoffen, bis eine befriedigende Zustandsgleichung aufgestellt sein wird.

Physical Chemistry Laboratory, University College London.

Über die Arbeitsleistung bei chemischen Umwandlungen.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 22. 12. 11.)

Auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie zu Kiel 1911 hat eine Wechselrede zwischen den Herren Nernst und Drucker über die Arbeitsleistung bei einer Gasreaktion stattgefunden, welche nicht zu einer Verständigung geführt hat[1]). Es erscheint daher nicht überflüssig, die Arbeitsleistung bei chemischen Umwandlungen einer etwas eingehendern Besprechung zu unterziehen, zumal die einschlägigen Formeln und die Bedingungen für ihre Gültigkeit in der Literatur trotz ihrer häufigen Anwendung sehr wenig erörtert worden sind.

I. Die Arbeit zur Überwindung eines äussern Drucks.

Diese Arbeit ist bekanntlich gegeben durch $\int p dv$; sie hat nur dann einen bestimmten Wert, wenn p als Funktion von v gegeben ist.

Für vollkommene Gase ist wegen $p = RT\Sigma n/v$, wo die n die Molenzahlen der im Gas enthaltenen einzelnen Molekelarten sind, $\int p dv = R\int T\Sigma n dv/v$, wobei T und bei chemischen Reaktionen auch n als Funktionen von v gegeben sein müssen. Damit bei konstanter Temperatur allgemein $\int p dv = p\Delta v = RT\Delta n$ sei, wo Δv eine endliche Volumänderung, Δn eine endliche Änderung der Molenzahl ist, muss p konstant sein[2]).

Damit also bei einer chemischen Reaktion mit Gasen die durch Überwindung des äussern Drucks gewinnbare Arbeit gleich $RT\Delta n$ (oder für ein gebildetes Mol eines Gases gleich RT) gesetzt werden kann, ist erforderlich, dass der Vorgang bei konstantem Druck ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 849 (1911).

[2]) Hierdurch ist nicht ausgeschlossen, dass das bestimmte Integral $\int_a^b p dv$ auch bei nicht konstantem p für besondere Werte der Grenzen ebenfalls den Wert $RT\Delta n$ annehmen kann.

laufe. Das ist der Fall bei den unter gewöhnlichen Umständen verlaufenden Reaktionen. Daher kommt z. B. die Energie $RT\Delta n$ bei der Aufstellung der Beziehung zwischen Wärmetönung bei konstantem Druck und konstantem Volumen in Betracht.

Handelt es sich dagegen um die Berechnung der grössten gewinnbaren Arbeit bei einer Reaktion mit Gasen, so ist die beim Entstehen eines Mols geleistete Arbeit nicht im allgemeinen, sondern nur in bestimmten Sonderfällen gleich RT. Denn die grösste Arbeit ist die Arbeitsleistung bei einer umkehrbaren Zustandsänderung. Damit der Vorgang umkehrbar sei, muss er eine Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen bilden. Eine chemische Umwandlung bei konstantem Druck unter fortwährender Erhaltung des Gleichgewichts ist möglich: 1. wenn der Anfangs- und der Endzustand hinsichtlich der eintretenden Umwandlung vollständige Gleichgewichte bei derselben Temperatur (und daher demselben Druck) sind; 2. wenn Reaktionen zwischen Gasen eintreten, die schon vor ihrer Mischung Drucke hatten, die den Partialdrucken beim Gleichgewicht gleich sind (Durchführung der Reaktion nach van't Hoff im „Gleichgewichtskasten"); 3. wenn der chemischen Affinität durch eine elektromotorische Kraft (oder eine andere geeignete gleichgewichtsverschiebende Kraft) das Gleichgewicht gehalten wird. Vielleicht werden sich auch noch andere derartige Fälle auffinden lassen. In den Fällen 1 und 2 ist die grösste Arbeit vollständig durch Überwindung konstanter äusserer Drucke gewinnbar und hat daher für jedes entstehende Gasmol den Wert RT. Im Fall 3 kommt dagegen zur Arbeit durch Überwindung des äussern Drucks noch die Arbeit durch Überwindung der elektromotorischen Kraft oder anderer äusserer Kräfte hinzu.

In andern Fällen ist eine umkehrbare chemische Umwandlung nur durch Änderung der Temperatur oder des Drucks oder beider möglich. Dann ist die durch Überwindung des äussern Drucks gewinnbare Arbeit bei Gasreaktionen nicht $RT\Delta n$.

Die umkehrbare chemische Umwandlung kann z. B. bei konstanter Temperatur in der Weise bewirkt werden, dass der anfängliche Ungleichgewichtszustand durch Druckänderung ohne chemische Reaktion in einen Gleichgewichtszustand übergeführt wird, dann die chemische Umwandlung durch Druckänderung und die dadurch bewirkte Gleichgewichtsverschiebung erzielt wird, und endlich der gewünschte Endzustand durch Druckänderung ohne chemische Umwandlung erreicht wird (siehe das im folgenden gegebene Beispiel über Dissociation eines Gases).

Auch bei Reaktionen, die mit Hilfe eines vollständigen Gleichgewichts oder des van't Hoffschen „Gleichgewichtskastens" umkehrbar ausgeführt werden können, ist die gesamte gewinnbare Arbeit für je ein Mol entstehenden Gases im allgemeinen nicht gleich RT. Wenn der Anfangs- und Endzustand nicht die Drucke des Gleichgewichtszustandes aufweisen, so bildet die Arbeit bei der umkehrbaren Überführung auf die Gleichgewichtsdrucke einen Bestandteil der gesamten gewinnbaren Arbeit; diese Überführung ist aber nicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ausführbar und liefert daher eine von $RT\Delta n$ verschiedene Arbeit.

II. Die grösste gewinnbare Arbeit chemischer Umsetzungen bei konstanter Temperatur.

Vorausgesetzt wird ein homogenes oder heterogenes System von konstanter gleichförmiger Temperatur. Innerhalb jeder Phase soll ein gleichförmiger (übrigens veränderlicher) Druck herrschen; der Druck verschiedener Phasen kann verschieden sein. Die Phasen sollen entweder aus einer Molekelart bestehen oder Gase oder verdünnte Lösungen sein. Die Oberflächenkräfte zwischen den Phasen werden vernachlässigt.

Es bedeuten p Drucke, T absolute Temperatur, F freie Energie, U innere Energie, S Entropie, V Volumen, A durch die Umwandlung gewinnbare Arbeit, ferner n die Molenzahl, x den Molenbruch, c die räumliche Konzentration einer Molekelart in einer Phase, $\bar{p}$ ihren Partialdruck in einer Gasphase. Σ' bedeutet Summierung über alle Molekelarten einer Phase, Σ Summierung über alle Phasen, bzw. über alle Molekelarten in allen Phasen, Σ_g Summierung über alle Gasphasen, Σ_k Summierung über alle festen und flüssigen Phasen. Ein Strich bei einem der andern Zeichen bedeutet ebenfalls, dass die betreffende Grösse sich nur auf eine Phase bezieht; z. B. ist U die innere Energie des ganzen Gebildes, U' die einer einzelnen Phase. l bedeutet immer den natürlichen Logarithmus.

Die Umsetzungsgleichung wird in der Form $\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \ldots = \nu''_1 M''_1 + \nu''_2 M''_2 + \ldots$ vorausgesetzt. In den Formeln sind die ν der linken Seite der Umsetzungsgleichung negativ, die der rechten Seite positiv einzuführen. x bedeutet die umgesetzte Menge in Bruchteilen der in der Umsetzungsgleichung stehenden Mengen. K, K_p, K_c sind die aus den Molenbrüchen, Partialdrucken oder räumlichen Konzentrationen gebildeten Gleichgewichtskonstanten; die beiden letztern werden nur bei Gasen gebraucht. $K_{x,p}$ und $K_{x,c}$ sind Gleichgewichtskonstanten, bei denen für die nicht gasförmigen Phasen die Molenbrüche, für die gasförmigen Phasen die Partialdrucke oder räumlichen Konzentrationen

eingesetzt sind. Beziehen sich die K auf ein System mit ungleichförmigem Druck, so sind sie mit einem Strich versehen.

Es gelten folgende Gleichungen[1]):

$$U' = \Sigma n' u' \tag{1}$$

$$V' = \Sigma n' v' \tag{2}$$

$$ds' = (du' + p' dv')/T \text{ bei konstanter Molekelzahl} \tag{3}$$

$$S' = \Sigma n'(s' + k' - R l x'), \text{ wo } k' \text{ eine Konstante} \tag{4}$$

$$\varphi' = s' + k' - (u' + p' v')/T \tag{5}$$

1. Die Differentialgleichung für die grösste gewinnbare Arbeit.

Bei konstanter Temperatur gilt die Gleichung $dA = -dF$[2]). Als unabhängige Veränderliche sind im folgenden x und die Drucke in den einzelnen Phasen p' gewählt. Ferner gilt $F = \Sigma F'$. Daher ist:

$$dA = -\left(\Sigma \frac{\partial F'}{\partial p'}\, dp' + \Sigma \frac{\partial F'}{\partial x}\, dx\right).$$

Nun ist $F' = U' - TS' = \Sigma' n' u' - T\Sigma' n' (s' + k' - R l x')$ [siehe Gl. (1) und (4)]. Unter Berücksichtigung von Gl. (3) und (2) ist:

$$\frac{\partial F'}{\partial p'} = \Sigma' n' \frac{\partial u'}{\partial p'} - T\Sigma' n' \frac{\partial s'}{\partial p'} = \Sigma' n' \frac{\partial u'}{\partial p'} - T\left(\frac{\Sigma' n' \dfrac{\partial u'}{\partial p'}}{T} + \frac{\Sigma' n' p' \dfrac{\partial v'}{\partial p'}}{T}\right)$$

$$= -p' \Sigma' n' \frac{\partial v'}{\partial p'} = -p' \frac{\partial V'}{\partial p'}.$$

Ferner ist: $\dfrac{\partial F'}{\partial x} = \Sigma' u' \dfrac{\partial n'}{\partial x} - T\Sigma' (s' + k' - R l x') \dfrac{\partial n'}{\partial x}$,

da $RT\Sigma' n' \dfrac{\partial l x'}{\partial x} = 0$[3]) ist. Aus der Umsetzungsgleichung folgt ferner: $\dfrac{\partial n'}{\partial x} = \nu$, wobei die auf der linken Seite der Umsetzungsgleichung stehenden ν negativ zu nehmen sind. Daher wird:

$$\frac{\partial F'}{\partial x} = \Sigma' \nu' u' - T\Sigma' \nu' (s' + k' - R l x').$$

Durch Einsetzen dieser Werte ergibt sich:

$$dA = \Sigma p' \frac{\partial V'}{\partial p'}\, dp' - \Sigma \nu u'\, dx + T\Sigma \nu (s' + k' - R l x')\, dx.$$

---

[1]) Siehe Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1897, S. 213ff.

[2]) Ebenda S. 102. Dort bedeutet A die aufzuwendende Arbeit, daher das entgegengesetzte Zeichen.

[3]) Ebenda S. 204.

Aus Gleichung (5) folgt:

$$T(s' + k') - u' = T\varphi' + p'v'.$$

Daher: $dA = \Sigma p' \frac{\partial V'}{\partial p'} dp' + T\Sigma\nu\varphi' dx + \Sigma p'\nu v' dx - RT\Sigma\nu lx' dx.$

Nun ist: $$dV' = \frac{\partial V'}{\partial p'} dp' + \frac{\partial V'}{\partial x} dx$$

und wegen: $$\frac{\partial V'}{\partial x} = \frac{\Sigma' \partial n' v'}{\partial x} = \Sigma' v' \frac{\partial n'}{\partial x} = \Sigma' v' v',$$

$$dV' = \frac{\partial V'}{\partial p'} dp' + \Sigma' v' v' dx,$$

daher auch: $$\Sigma p' \frac{\partial V'}{\partial p'} dp' + \Sigma p' \nu v' dx = \Sigma p' dV'.$$

Hierdurch wird:

$$dA = \Sigma p' dV' + T\Sigma\nu(\varphi' - Rlx') dx. \qquad (6)$$

Nun ist $\Sigma\nu\varphi'|R = lK'$, wo K' die aus den Molenbrüchen gebildete Gleichgewichtskonstante unter den Temperatur- und Druckbedingungen des Systems; das gilt auch dann, wenn nicht alle Phasen unter gleichem Druck stehen[1]). Daher ist:

$$dA = \Sigma p' dV' + RT(lK' - \Sigma\nu lx') dx \qquad (7)$$

dV' ist die totale Volumänderung in einer Phase, gleichgültig, ob sie durch Druckänderung oder Änderung der Molenzahlen hervorgebracht wird; daher ist $\Sigma p' dV'$ die gesamte durch Überwindung des äussern Drucks geleistete Arbeit.

Sind die Phasen gasförmig, so können in dem Ausdruck $lK' - \Sigma\nu lx'$, der in bezug auf die Molenbrüche vom nullten Grad ist, die Molenbrüche auch durch die Partialdrucke $\bar{p}' = x'p'$ oder die räumlichen Konzentrationen $c' = p'x'|RT$ ersetzt werden, also $lK_c - \Sigma\nu lc'$ oder $lK_p - \Sigma\nu l\bar{p}'$ geschrieben werden. Dabei ist $lK_c = \Sigma\nu l\underline{c}$ und $lK_p = \Sigma\nu l\underline{\bar{p}}$, wo $\underline{c}$ und $\underline{\bar{p}}$ Konzentrationen oder Partialdrucke beim Gleichgewicht im homogenen gasförmigen System sind. Das gilt auch für heterogene gasförmige Systeme mit ungleichförmigem Druck; denn K_c und K_p haben in solchen Systemen den gleichen Wert wie in homogenen gasförmigen Systemen[2]).

Die Einführung der räumlichen Konzentrationen auch für feste

[1]) Vgl. die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Arbeit des Verfassers über Gleichgewichtskonstanten in heterogenen Systemen bei ungleichförmigem Druck.

[2]) Wegscheider, Gleichgewichtskonstanten bei ungleichförmigem Druck, Gleichung (6) und (7).

und flüssige Phasen ist nur als Näherung zulässig, wenn man von den bei Planck gemachten Grundannahmen ausgeht. Wie die Partialdrucke oder räumlichen Konzentrationen für Gasphasen einzuführen sind, die sich neben festen oder flüssigen Systemen befinden, ergibt sich leicht aus den Formeln 9, 10 und 12 der schon erwähnten Arbeit des Verfassers über Gleichgewichtskonstanten in heterogenen Systemen.

Haben alle Phasen denselben Druck, so geht $\Sigma p' dV'$ in pdV und K' in die Gleichgewichtskonstante bei gleichförmigem Druck K über.

Die Formeln 6 und 7 sagen folgendes aus. Die bei umkehrbarer Umwandlung gewinnbare Arbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen, aus der Arbeit durch Überwindung der äussern Drucke und aus einem Glied, welches von der Gleichgewichtskonstante unter den Versuchsbedingungen und den die wirkliche Zusammensetzung der Phasen ausdrückenden Molenbrüchen abhängt.

Wie sich die gewinnbare Arbeit auf die beiden Glieder der Formel verteilt, hängt von dem Weg ab, auf dem die umkehrbare Durchführung der Umwandlung bewirkt wird. Wenn bei gleichförmigem Druck die Umwandlung bei konstantem Volumen umkehrbar durchgeführt werden kann, so wird $dV = 0$, und die Arbeit wird ausschliesslich von dem zweiten Glied bestimmt. Bei Systemen mit ungleichförmigem Druck tritt dies ein, wenn $\Sigma p' dV' = 0$. Soweit ich es übersehe, ist die umkehrbare Umwandlung unter Einhaltung der erwähnten Bedingungen bei konstanter Temperatur im allgemeinen nur möglich, wenn Gleichgewichtsverschiebung durch elektromotorische Kräfte und dgl. angewendet wird, aber nicht (ausser in einigen Sonderfällen), wenn von aussen nur Druckkräfte wirken.

Anderseits kann aber auch das Glied $(lK - \Sigma \nu l x)\, dx$ vollständig herausfallen. Das tritt immer ein, wenn die umkehrbare Ausführung bei konstanter Temperatur ausschliesslich durch Druckänderungen bewirkt wird. Wie schon früher erwähnt, ist dies in der Weise möglich, dass man Zustände, die nicht einem rein chemischen Gleichgewicht entsprechen, durch Druckänderung ohne chemische Umwandlung in Gleichgewichtszustände verwandelt und die chemische Umwandlung durch Druckänderung, bzw. die dadurch bewirkte Gleichgewichtsverschiebung erzeugt. Bei den Vorgängen ohne chemische Umwandlung ist $dx = 0$, bei der Umwandlung wegen der fortwährenden Erhaltung des Gleichgewichts $lK - \Sigma \nu l x = 0$. Daher bleibt nur das Glied $\Sigma p' dV'$ von Null verschieden, d. h. die ganze gewinnbare Arbeit ist

dann $\Sigma p' dV'$. Allerdings ist diese Arbeit nicht von der Gleichgewichtskonstante unabhängig, weil diese die für die Gleichgewichtsverschiebung nötigen Druck- und Volumänderungen bestimmt.

2. Die grösste gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz.

Die grösste gewinnbare Arbeit für einen endlichen Umsatz und konstante Temperatur ist bekanntlich gegeben durch $A = F_1 - F_2$, wo die Indices 1 und 2 sich auf den Anfangs- und Endzustand beziehen. Wegen Gleichung (1) und (4) ist:

$$A = \Sigma n_1' [u_1' - T(s_1' + k' - Rl\varkappa_1')] - \Sigma n_2' [u_2' - T(s_2' + k' - Rl\varkappa_2')],$$

und wegen $u - T(s + k) = -(T\varphi + pv)$ [siehe Gleichung (5)] und Gleichung (2):

$$\left.\begin{aligned} A &= \Sigma n_2' (T\varphi_2' + p_2' v_2' - RTl\varkappa_2') - \Sigma n_1' (T\varphi_1' + p_1' v_1' - RTl\varkappa_1') \\ &= T\Sigma(n_2'\varphi_2' - n_1'\varphi_1' - Rn_2' l\varkappa_2' + Rn_1' l\varkappa_1') + \Sigma p_2' V_2' - \Sigma p_1' V_1'. \end{aligned}\right\} (8)$$

Die Summierung bezieht sich auf alle vorhandenen Molekelarten, nicht bloss auf die an der Reaktion beteiligten, entsprechend dem Umstand, dass die gesamte gewinnbare Arbeit auch die durch Volumänderung ohne chemische Umwandlung gewinnbare umfasst.

Dem vorstehenden bestimmten Integral entspricht das allgemeine Integral $A = T\Sigma n' (\varphi' - Rl\varkappa') + \Sigma p' V' + \text{konst.}$ Durch Diffentiation nach $\varkappa$ und den p' geht es in Gleichung (6) über. Dabei ist zu beachten, dass $\frac{\partial \varphi'}{\partial p'} = -\frac{v'}{T}$ ist[1]). Man sieht bei der Differentiation sofort, dass das Glied $\Sigma p' V'$ im allgemeinen nicht die durch Überwindung des äussern Drucks geleistete Arbeit angibt, da es nicht $\Sigma \int p' dV'$, sondern $\Sigma\left(\int p' dV' + \int V' dp'\right)$ ist. Nur bei konstantem Druck ist $\Sigma p' V'$ nach Einsetzung der Grenzen mit der durch Überwindung des Drucks geleisteten Arbeit identisch.

Aus Gleichung (6) kann man selbstverständlich durch Integration die Gleichung 8) erhalten. Dabei ist zu beachten, dass in den $\varkappa$ auch die Molenzahlen der an der Reaktion nicht beteiligten Molekeln stecken, und dass bei der Integration des partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial A}{\partial x}$ eine zu bestimmende, von x unabhängige Funktion hinzukommt, welche nicht bloss von den Drucken, sondern auch von den Molenzahlen der an der Reaktion nicht teilnehmenden Molekeln abhängt. Hierdurch kommen diese letztern in das Integral hinein.

Führt man die umgesetzte Menge Δx ein, so ist $n_2 = n_1 + \nu \Delta x$, und man erhält:

[1]) Vgl. Planck, Vorlesungen usw. S. 218.

$$A = T\Sigma n_1'\left[\varphi_2' - \varphi_1' - Rl\left(\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}\right)\right] + T\Sigma\nu(\varphi_2' - Rl\varkappa_2')\Delta x + \Sigma p_2' V_2' - \Sigma p_1' V_1',$$

oder durch Einführung der Gleichgewichtskonstante unter den beim Endzustand im Gebilde herrschenden Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} A = T\Sigma n_1'\left(\varphi_2' - \varphi_1' - Rl\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}\right) + RT(lK_2' - \Sigma\nu l\varkappa_2').\Delta x \\ + \Sigma p_2' V_2' - \Sigma p_1' V_1'. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Sonderfälle. Für **Gase** wird bei konstanter Temperatur jedes $\varphi_2' - \varphi_1' = Rl\frac{p_1'}{p_2'}$[1]. Dadurch und wegen $p'V' = RT\Sigma n'$ geht Gleichung (9) über in:

$$A = RT\left\{\Sigma n_1' l\frac{p_1'\varkappa_1'}{p_2'\varkappa_2'} + (lK_2' - \Sigma\nu l\varkappa_2')\Delta x + \Sigma\nu.\Delta x\right\}, \quad (10)$$

wo die $p\varkappa$ die Partialdrucke sind. $RT\Sigma\nu\Delta x$ ist auch hier nicht im allgemeinen, sondern nur bei konstantem Druck die zur Überwindung des äussern Drucks geleistete Arbeit.

Auch in der kleinen Klammer der Gleichung (10) können die K und $\varkappa$ durch K_p und $\bar{p}$ oder K_c und c ersetzt werden. Unter Einführung der aus den Partialdrucken gebildeten Gleichgewichtskonstante im homogenen gasförmigen System erhält man:

$$A = RT\{\Sigma n_1' l\bar{p}_1' - \Sigma\bar{n}_2' lp_2' + (lK_p' + \Sigma\nu)\Delta x\}. \quad (11)$$

Sind **gasförmige und andere Phasen nebeneinander** da, so kann man schreiben:

$$\left.\begin{aligned} A = T\Sigma_k n_1'(\varphi_2' - \varphi_1') + RT(\Sigma_k n_1' l\varkappa_1' - \Sigma_k n_2' l\varkappa_2') + \Sigma_k p_2' V_2' \\ - \Sigma_k p_1' V_1' + RT\{\Sigma_g n_1' l\bar{p}_1' - \Sigma_g\bar{n}_2' l\bar{p}_2' + (lK_{2,\varkappa,p}' + \Sigma_g\nu)\Delta x\}, \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wo $K_{2,\varkappa,p}'$ mit der Konstante bei gleichförmigem Druck und einer Gasphase $K_{\varkappa,p}$ (für den Endzustand) identisch wird, wenn die festen und flüssigen Phasen unter gleichem Druck stehen[2]).

Herrscht in **allen Phasen der gleiche,** übrigens veränderliche **Druck,** so geht in den Formeln (8) und (9) $\Sigma p_2' V_2' - \Sigma p_1' V_1'$ in $p_2 V_2 - p_1 V_1$ über, und die Gleichgewichtskonstante wird die bei gleichförmigem Druck.

Sind die **Drucke** während der ganzen Umwandlung **konstant,** so wird jedes φ_2 gleich dem zugehörigen φ_1, und die Gleichgewichtskonstante hat während der ganzen Umwandlung denselben Wert. Dann geht Gleichung (9) über in:

[1]) Loc. cit. S. 204, Gleichung (199).

[2]) Wegscheider, Gleichgewichtskonstanten usw., Gleichung (12).

$$\left.\begin{aligned} A &= RT\left[(lK' - \Sigma\nu l x_2')\Delta x - \Sigma n_1' l\frac{x_2'}{x_1'}\right] + \Sigma p'(V_2' - V_1') \\ &= RT(lK'\Delta x - \Sigma n_2' l x_2' + \Sigma n_1' l x_1') + \Sigma p'(V_2' - V_1'). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Ist der **Endzustand ein Gleichgewichtszustand**, so wird in den Formeln (9), (10) und (13) $lK_2 - \Sigma\nu l x_2 = 0$.

3. Die elektromotorische Kraft.

Steht ein chemisches System unter dem Druck p und erleidet es bei einer umkehrbaren Umwandlung die Volumänderung dV, so kann die Arbeit pdV nicht anders geleistet werden als durch Überwindung des äussern Drucks. Von der gesamten gewinnbaren Arbeit, welche durch die Gleichung (6) oder (7) ausgedrückt wird, kann daher nur der Anteil $RT(lK' - \Sigma\nu l x')dx$ elektromotorisch wirksam werden. Werden beim Umsatz der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen $\nu_e F$ Coulomb bewegt, so ist die elektromotorisch gewinnbare Arbeit beim Umsatz dx $\pi\nu_e F dx$, wo π die elektromotorische Kraft ist. Daher ist für ein umkehrbares galvanisches Element, in dem sich die betreffende Reaktion abspielt:

$$\pi = \frac{RT}{\nu_e F}(lK' - \Sigma\nu l x'). \quad (14)$$

Diese Gleichung gilt für beliebige Temperaturen und Drucke. Selbstverständlich ist aber das K' für die betreffenden Drucke und Temperaturen einzusetzen und zu beachten, dass dies die Gleichgewichtskonstante für ein heterogenes System auch dann ist, wenn eine Gasreaktion elektromotorisch wirksam ist.

Handelt es sich um eine Reaktion zwischen Gasen, so kann man schreiben[1]):

$$\pi = \frac{RT}{\nu_e F}(lK_c - \Sigma\nu l c') = \frac{RT}{\nu_e F}(lK_p - \Sigma\nu l p'). \quad (15)$$

Sind neben Gasphasen, die unter beliebigem Druck stehen können, auch feste und flüssige Phasen da, die alle denselben Druck haben, so ist[2]):

$$\pi = \frac{RT}{\nu_e F}(lK'_{x,\,p} - \Sigma_k \nu l x' - \Sigma_g \nu l p'), \quad (16)$$

worin auch die Partialdrucke der Gase durch ihre räumlichen Konzentrationen ersetzt werden können.

---

[1]) S. die Gleichungen (6) u. (7) bei Wegscheider, Gleichgewichtskonstanten usw.

[2]) Loc. cit. Gleichung (12).

4. Die grösste elektromotorisch gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz.

Der einfachste Ausdruck für die elektromotorisch gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz ergibt sich, wenn man die Form der Gleichung (6) benutzt. Da die Arbeit $\Sigma p' dV'$ in keinem Fall elektromotorisch gewonnen werden kann, hat man:

$$A' = v_e F \int_1^2 \pi dx = T \int_1^2 \Sigma \nu (\varphi' - Rl\varkappa') dx. \tag{17}$$

Der Ausdruck hinter dem Integralzeichen ist kein vollständiges Differential und kann daher nur ausgewertet werden, wenn eine bestimmte Beziehung zwischen x und den Drucken gegeben ist. Statt Gleichung (17) kann man auch schreiben:

$$v_e F \int_1^2 \pi dx = A - \int_1^2 \Sigma p' dV',$$

wo für A die Ausdrücke der Gleichung (8) bis (13) eingesetzt werden können.

Für **konstante Drucke** erhält man:

$$\left.\begin{aligned} v_e F \int_1^2 \pi dx &= T[\Sigma(n_2' - n_1')\varphi' - R\Sigma n_2' l\varkappa_2' + R\Sigma n_1' l\varkappa_1'] \\ &= RT(lK' \Delta x + \Sigma n_1' l\varkappa_1' - \Sigma n_2' l\varkappa_2'), \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

oder, wenn man für die Gase die Partialdrucke einführt:

$$\left.\begin{aligned} v_e F \int_1^2 \pi dx = RT(&\Sigma_k n_1' l\varkappa_1' - \Sigma_k n_2' l\varkappa_2' + lK'_{\varkappa, p} \Delta x \\ &+ \Sigma_g n_1' l\bar{p}_1' - \Sigma n_2' l\bar{p}_2'). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Ist der Endzustand ein Gleichgewichtszustand, so wird:

$$v_e F \int_1^2 \pi dx = RT\Sigma n_1' l\frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'}. \tag{20}$$

Diese Formel kann nur bei Gegenwart von Phasen veränderlicher Zusammensetzung einen von Null verschiedenen Wert liefern. Sind nämlich alle Molenbrüche gleich eins, und ist der Endzustand ein Gleichgewichtszustand, so ist es bei konstantem Druck auch der Anfangszustand. In diesem Fall kann die bei der Umwandlung gewinnbare Arbeit nicht in Form eines elektrischen Stroms gewonnen werden. Das ist beispielsweise der Fall bei der Umwandlung polymorpher Formen beim Umwandlungspunkt.

Bei **konstantem Volumen** jedes unter gleichförmigem Druck stehenden, aus einer oder mehrern Phasen bestehenden Teils des Gebildes ist $\Sigma p' dV' = 0$. Dann geben die Formeln (8) bis (12) die elektromotorisch gewinnbare Arbeit, die mit der gesamten gewinnbaren Arbeit identisch ist.

5. Beispiele.

Die Dissociation eines Gases in zwei gleiche Molekeln.

Die Reaktionsgleichung sei $A = 2B$. Gegeben sei ein Mol von A. Der anfängliche Dissociationsgrad sei α_1, der Dissociationsgrad am Schluss α_2. Die nicht umkehrbare Umwandlung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, wie sie z. B. bei der Bestimmung der Wärmetönung in Frage kommt, leistet die Arbeit $RT(\alpha_2 - \alpha_1)$, unabhängig vom Druck. Die bei umkehrbarer Ausführung gewinnbare Arbeit hängt dagegen vom Druck ab. Im folgenden wird die aus den räumlichen Konzentrationen gebildete Gleichgewichtskonstante K_c benutzt. Die Indices a und b beziehen sich auf die Molekelarten A und B.

I. **Homogenes System.** Um den Einfluss fremder Zusätze zu zeigen, soll angenommen werden, dass n Mole eines indifferenten Gases beigemischt seien.

α) **Allgemeiner Fall.** Der Anfangsdruck sei p_1, der Enddruck p_2. In die Gleichung (10) ist Folgendes einzusetzen: $n_{1,a} = 1 - \alpha_1$, $n_{1,b} = 2\alpha_1$, $x_{1,a} = \dfrac{(1-\alpha_1)}{(1+\alpha_1+n)}$, $x_{1,b} = \dfrac{2\alpha_1}{(1+\alpha_1+n)}$, $x_{2,a} = \dfrac{(1-\alpha_2)}{(1+\alpha_2+n)}$, $x_{2,b} = \dfrac{2\alpha_2}{(1+\alpha_2+n)}$, $\Delta x = \alpha_2 - \alpha_1$, $\nu_a = -1$, $\nu_b = 2$.

Bei Benutzung von K_c braucht man ferner das Endvolumen:

$$V_2 = \frac{RT(1+\alpha_2+n)}{p_2},$$

woraus die räumlichen Konzentrationen beim Endzustand:

$$c_{2,a} = \frac{(1-\alpha_2)p_2}{RT(1+\alpha_2+n)} \quad \text{und:} \quad c_{2,b} = \frac{2\alpha_2 p_2}{RT(1+\alpha_2+n)}$$

folgen. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned} A = RT\Big[&\alpha_2 - \alpha_1 + l\frac{p_1(1-\alpha_1)(1+\alpha_2+n)}{p_2(1+\alpha_1+n)(1-\alpha_2)} \\ &+ \alpha_1 l\frac{4\alpha_1^2 p_1}{K_c RT(1-\alpha_1)(1+\alpha_1+n)} \\ &+ \alpha_2 l\frac{K_c RT(1-\alpha_2)(1+\alpha_2+n)}{4p_2\alpha_2^2} + nl\frac{p_1(1+\alpha_2+n)}{p_2(1+\alpha_1+n)}\Big]. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Man kann die ganze gewinnbare Arbeit durch Überwindung eines äussern Drucks erhalten, wenn man folgendermassen verfährt. Man lässt das Gemisch sich zunächst ohne chemische Veränderung vom Druck p_1 bis zum Gleichgewichtsdruck bei der betreffenden Zusammensetzung ausdehnen. Man erhält die Arbeit $\int p\,dV = RT(1+\alpha_1+n)lV$, wobei als untere Grenze das Volumen beim Druck p_1:

$$V = \frac{RT(1+\alpha_1+n)}{p_1},$$

als obere Grenze das Volumen beim Gleichgewichtsdruck

$$\frac{RTK_c(1+\alpha_1+n)(1-\alpha_1)}{4\alpha_1^2}\left[V = \frac{4\alpha_1^2}{K_c(1-\alpha_1)}\right]$$

einzusetzen ist. So folgt:

$$A_1 = RT(1+\alpha_1+n)\,l\,\frac{4p_1\alpha_1^2}{K_cRT(1+\alpha_1+n)(1-\alpha_1)}.$$

Nun bringt man das Gemisch unter fortwährender Erhaltung des Gleichgewichts auf den Dissociationsgrad α_2. $\int p\,dV$ ist von α_1 bis α_2 zu erstrecken. Als Druck ist der jeweilige Gleichgewicktsdruck $p = \frac{K_c\,RT(1+\alpha+n)(1-\alpha)}{4\alpha^2}$ einzusetzen. Aus $K_c = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ folgt ferner $dV = \frac{4\alpha(2-\alpha)}{K_c(1-\alpha)^2}d\alpha$. Hiermit wird:

$$A_2 = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{RT(1+\alpha+n)(2-\alpha)}{\alpha(1-\alpha)}\,d\alpha = RT\left[\alpha_2-\alpha_1+2l\,\frac{\alpha_2(1-\alpha_1)}{\alpha_1(1-\alpha_2)}+nl\,\frac{\alpha_2^2(1-\alpha_1)}{\alpha_1^2(1-\alpha_2)}\right],$$

übereinstimmend mit der aus Gleichung (21) folgenden Formel, wenn man die Bedingung einführt, dass der Anfangs- und der Endzustand ein Gleichgewichtszustand sind (siehe β).

Endlich ist bei ungeänderter Zusammensetzung vom Gleichgewichtsdruck auf den Enddruck p_2 zu bringen. Man gewinnt:

$$A_3 = RT(1+\alpha_2+n)\,l\,\frac{K_c\,RT(1+\alpha_2+n)(1-\alpha_2)}{4p_2\alpha_2^2}.$$

Die Summierung dieser drei A gibt die Gleichung (21), wie es sein muss.

β) Ist der Anfangs- oder der Endzustand ein Gleichgewichtszustand, so ist das betreffende p wegen $K = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ und $V = \frac{RT(1+\alpha+n)}{p}$ gegeben durch:

$$p = \frac{K_cRT(1+\alpha+n)(1-\alpha)}{4\alpha^2},$$

und es wird der mit dem betreffenden α multiplizierte Logarithmus in Gleichung (21) Null. Ist sowohl der Anfangs- als der Endzustand ein Gleichgewichtszustand, so erhält man die schon in anderer Weise abgeleitete Formel für A_2.

γ) Ist am Anfang gar keine, am Ende vollständige Dissociation und ausserdem kein indifferentes Gas beigemischt ($\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 1$, $n = 0$), so erhält man einfach:

$$A = RT\left[1+l\,\frac{K_cRTp_1}{p_2^2}\right]. \qquad (22)$$

II. **Die Molekelarten sind getrennt.** α) Allgemeiner Fall. Die Anfangsdrucke seien $p_{1,a}$ und $p_{1,b}$, die Enddrucke $p_{2,a}$ und $p_{2,b}$. In Gleichung (10) sind nunmehr alle $\varkappa$ gleich eins zu setzen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass K' sich auf ein heterogenes System mit verschiedenen Drucken in den einzelnen Phasen bezieht. Führt man K_c ein, so ist $lK' = lK_c + lRT.\Sigma\nu - \Sigma\nu lp'$, wo p' die Drucke in den einzelnen Phasen sind[1]). Man erhält:

$$A = RT\left[\alpha_2 - \alpha_1 + l\frac{p_{1,a}}{p_{2,a}} + \alpha_1 l\frac{p_{1,b}^2}{K_c RT p_{1,a}} + \alpha_2 l\frac{K_c RT p_{2,a}}{p_{2,b}^2}\right]. \quad (23)$$

β) Die beiden Phasen haben gleichen (übrigens veränderlichen) Druck. Für $p_{1,a} = p_{1,b} = p_1$ und $p_{2,a} = p_{2,b} = p_2$ geht der Ausdruck über in:

$$A = RT\left[\alpha_2 - \alpha_1 + l\frac{p_1}{p_2} + \alpha_1 l\frac{p_1}{K_c RT} + \alpha_2 l\frac{K_c RT}{p_2}\right].$$

Dieser Ausdruck ist von dem im homogenen System geltenden [Gleichung (21), worin nunmehr $n = 0$ zu setzen ist] selbstverständlich verschieden, da ja die Mischung der getrennten Gase zu einer Mischung von gleichem Druck Arbeit leisten kann.

γ) Dagegen muss derselbe Ausdruck wie im homogenen System herauskommen, wenn man die Drucke den Partialdrucken im homogenen System gleichsetzt, da die Mischung der Gase ohne Arbeitsleistung erfolgt, wenn die Volumina der Einzelgase gleich dem der Mischung sind[2]). In der Tat erhält man die für homogene Systeme gültige Formel, wenn man in Gleichung (23)

$$p_{1,a} = (1-\alpha_1)p_1/(1+\alpha_1),\ p_{1,b} = 2\alpha_1 p_1/(1+\alpha_1),$$
$$p_{2,a} = (1-\alpha_2)p_2/(1+\alpha_2) \text{ und } p_{2,b} = 2\alpha_2 p_2/(1+\alpha_2)$$

setzt. Beim Vergleich mit Gleichung (21) ist wieder zu beachten, dass nunmehr die Beimischung eines indifferenten Gases nicht vorausgesetzt und daher in Gleichung (21) $n = 0$ zu setzen ist.

δ) Wird ein Mol von A vollständig in zwei Mole von B verwandelt, so ist: $\alpha_2 = 1$, $\alpha_1 = 0$, und man erhält die Formel (22), wie es sein muss.

ε) Stehen alle Gase unter dem konstanten Druck p, so ist:

$$A = RT(\alpha_2 - \alpha_1)\left(1 + l\frac{K_c RT}{p}\right) = RT(\alpha_2 - \alpha_1)(1 + lK_p - lp),$$

[1]) Siehe Wegscheider, Gleichgewichtskonstanten usw., Gleichung (5) unter Berücksichtigung der Beziehung $\varkappa = \frac{RTc}{p}$.

[2]) Planck, Vorlesungen usw. S. 200.

was sich auch aus Gleichung (13) unmittelbar ergibt, wenn man die Molenbrüche durch die Partialdrucke ersetzt. Von dieser Arbeit kann der Anteil $RT(\alpha_2 - \alpha_1)\,(lK_p - lp)$ elektromotorisch gewonnen werden [siehe Gleichung (19)]. Die EMK. des Vorgangs ist nach Gleichung (15):

$$\frac{RT}{\nu_e F}(lK_p - lp).$$

Die umkehrbare Knallgaskette.

Die Reaktionsgleichung ist $2H_2 + O_2 = 2H_2O_{fl.}$ Es soll angenommen werden, dass der Wasserstoff unvermischt, der Sauerstoff dagegen mit Stickstoff gemischt angewendet werde. Der Druck des H_2 sei p_1, der des Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff p. Letzteres enthalte am Anfang n_2 Mole O_2 und n_3 Mole N_2; die zugehörigen Molenbrüche seien $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$.

Die elektromotorische Kraft ergibt sich aus Gleichung (16). Ist $\varkappa$ der Molenbruch der H_2O-Molekeln im flüssigen Wasser, der bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur unveränderlich ist, und bezeichnen $\underline{p}_1$ und $\underline{p}_2$ die Partialdrucke von H_2 und O_2 beim Gleichgewicht bei der Versuchstemperatur und dem gegebenen, auf dem Wasser lastenden Druck, so ist $K'_{\varkappa,p} = \varkappa^2/\underline{p}_1^2\underline{p}_2$. Man erhält:

$$\pi = \frac{RT}{4F}(lp_1^2 + l\varkappa_2\underline{p} - l\underline{p}_1^2 p_2). \tag{24}$$

Die Formel gilt für beliebige Temperaturen und Drucke, wobei nur die Gleichgewichtsdrucke (die unterstrichenen p) entsprechend den Versuchsbedingungen einzusetzen sind. p_1 und $\varkappa_2 p$ sind die tatsächlichen Drucke des H_2 und O_2. Setzt man p_1 und $\varkappa_2 p$ gleich eins, so geht die Formel in die von Preuner[1]) abgeleitete über.

Die für den Umsatz eins elektromotorisch gewinnbare Arbeit ergibt sich aus Gleichung (19) zu:

$$\left.\begin{aligned} A' = RT\Big[lp_1^2 + lp + n_2 l\frac{n_2}{n_2+n_3} - (n_2-1)\,l\frac{n_2-1}{n_2-1+n_3} + \\ + n_3 l\frac{n_2-1+n_3}{n_2+n_3} - l\underline{p}_1^2\underline{p}_2. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Denselben Wert erhält man auch, wenn man $4F\int_0^1 \pi\,dx$ bildet und den früher gegebenen Wert von π einsetzt.

Soll der Endzustand ein Gleichgewichtszustand sein, so muss $p_1 = \underline{p}_1$ und $(n_2-1)p/(n_2-1+n_3) = \underline{p}_2$ sein. Dann wird:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 57 (1903).

$$A' = RT\left[n_2 l\,\frac{n_2(n_2-1+n_3)}{(n_2+n_3)(n_2-1)} + n_3 l\,\frac{n_3-1+n_3}{n_2+n_3}\right]$$

was auch aus Gleichung (20) folgt.

Ausser dieser elektromotorisch gewinnbaren Arbeit wird noch durch Überwindung des äussern Drucks die Arbeit $-3RT + P\Delta V$ geleistet, wo P den auf dem Wasser lastenden Druck, ΔV das Volumen von zwei Molen Wasser ist. Wird diese Arbeit zu der durch Gleichung (25) gegebenen hinzuaddiert, so erhält man die Gesamtarbeit, übereinstimmend mit der aus Gleichung (12) folgenden.

Würde ein Mol Sauerstoff im reinen Zustand unter dem konstanten Druck p durch die Knallgaskette verbraucht werden, so würde die elektromotorisch gewinnbare Arbeit einfach gleich:

$$4F\int_0^{\frac{1}{2}} \pi\,dx = RT\int_0^1 (lp_1^2 + lp - l\underline{p}_1^2\underline{p}_2)\,dx = RT[lp_1^2 + lp - l\underline{p}_1^2\underline{p}_2]$$

sein. Geht man von dem früher angenommenen Gasgemisch aus und scheidet daraus zuerst in umkehrbarer Weise ein Mol Sauerstoff vom Druck p aus, um diese dann der Knallgaskette zuzuführen, so erhält man nur die letztere Arbeit in Form eines elektrischen Stroms, gewinnt aber dann die mit n_2 und n_3 behafteten Glieder der Formel (25) als mechanische Arbeit, so dass die Gesamtarbeit dieselbe bleibt.

Die umkehrbare Abscheidung des Sauerstoffs kann z. B. in folgender Weise geschehen, Mit Hilfe der von Planck[1]) angegebenen Vorrichtung scheidet man ein Mol Sauerstoff aus. Dabei ist keine Arbeit zu leisten oder aufzuwenden. Man hat dann ein Mol Sauerstoff vom Druck $\varkappa_2 p$, n_3/n_2 Mole Stickstoff vom Druck $\varkappa_3 p$ und ein Gemisch von $n_3(n_2-1)/n_2$ Molen N_2 und $n_2 - 1$ Molen O_2 vom Gesamtdruck p. Die Überführung des einen Mols O_2 auf den Druck p liefert die Arbeit $RTl\varkappa_2$. Um im übrigen denselben Endzustand herzustellen, wie er früher angenommen wurde, ist der abgeschiedene Stickstoff dem Gasgemisch umkehrbar beizumischen. Das Volumen des Gasgemisches ist:

$$\frac{RT}{p}\left(n_3 - \frac{n_3}{n_2} + n_2 - 1\right) = \frac{RT}{p}\cdot\frac{(n_2+n_3)(n_2-1)}{n_2},$$

das des rein ausgeschiedenen Stickstoffs:

$$\frac{RT}{\varkappa_3 p}\cdot\frac{n_3}{n_2} = \frac{RT}{\varkappa_2 p}.$$

Wird die Mischung mit Hilfe einer nur für Stickstoff durchlässigen Wand vorgenommen, so dass das Gesamtvolumen (die Summe der beiden eben angegebenen Volumina) ungeändert bleibt, so ist der Enddruck $p(n_3 - 1 + n_3)/(n_2 + n_3)$. Der Sauerstoff ($n_2 - 1$ Mole) verschiebt bei der Mischung die halbdurchlässige Wand und geht dabei vom Volumen des unverändert gebliebenen Gasgemisches auf das Gesamtvolumen über. Die geleistete Arbeit ist:

$$RT(n_3 - 1)\,l\,\frac{n_3}{n_2 - 1}.$$

[1]) Vorlesungen usw. S. 200.

Endlich ist das Gemisch ($n_2 - 1 + n_3$ Mole) von dem so erhaltenen Enddruck wieder auf den Druck p zu bringen, also vom Volumen $RT(n_2 + n_3)/p$ auf das Volumen $RT(n_2 - 1 + n_3)/p$. Hierbei wird die Arbeit:

$$RT(n_2 - 1 + n_3) l \frac{n_2 - 1 + n_3}{n_2 + n_3}$$

geleistet. Die Summierung dieser drei Arbeiten gibt:

$$RT\left[l \frac{n_2 - 1}{n_2 - 1 + n_3} + n_2 l \frac{n_2 (n_2 - 1 + n_3)}{(n_2 - 1)(n_2 + n_3)} + n_3 l \frac{n_2 - 1 + n_3}{n_2 + n_3}\right],$$

was mit den n_2 und n_3 enthaltenen Gliedern der Gleichung (25) identisch ist.

III. Zusammenfassung.

1. Die bei einer isothermen Umwandlung geleistete Arbeit zur Überwindung eines äussern Drucks hat nur dann für jedes entstehende Mol eines Gases den Wert RT, wenn die Umwandlung unter konstantem Druck verläuft. Die umkehrbare Ausführung einer Umwandlung ist nur in einigen besondern Fällen unter konstantem Druck möglich.

2. Die grösste, bei einer Umwandlung gewinnbare Arbeit setzt sich aus einem Teil zusammen, der nur durch Überwindung eines äussern Drucks gewonnen werden kann und nur bei konstantem Volumen Null wird, und aus einem Teil, der auch in anderer Weise (z. B. in Form einer E M K.) gewonnen werden kann. Auch dieser letztere Teil kann bei geeigneter Ausführung der umkehrbaren Umwandlung durch Überwindung eines äussern Drucks gewonnen werden.

3. Es werden Formeln für die grösste Gesamtarbeit und die grösste elektromotorisch gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz, sowie für die elektromotorische Kraft chemischer Umwandlungen abgeleitet und an der Dissociation eines Gases, sowie an der umkehrbaren Knallgaskette erläutert.

Wien, 1. chemisches Universitätslaboratorium.

Über Gleichgewichtskonstanten in heterogenen Systemen bei ungleichförmigem Druck.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 22. 12. 11.)

Gleichgewichtskonstanten in heterogenen Systemen sind, wie es scheint, nur unter Annahme eines gleichförmigen Drucks im ganzen System abgeleitet worden. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass der Begriff der Gleichgewichtskonstanten auch noch anwendbar ist, wenn zwar in jeder Phase ein gleichförmiger Druck herrscht, die Drucke der einzelnen Phasen aber verschieden sind, was bekanntlich durch halbdurchlässige Wände wenigstens theoretisch erzielt werden kann. Die Benutzung derartiger Gleichgewichtskonstanten gestattet, manche Probleme sehr einfach zu lösen, und bietet z. B. bei der Behandlung der Beziehung zwischen E. K. und Gleichgewichtskonstante manche Vorteile.

Vorausgesetzt wird, dass die Oberflächenkräfte zwischen den einzelnen Phasen vernachlässigt werden können, und dass alle Phasen entweder nur aus einer Molekelart bestehen oder verdünnte Lösungen oder Gase sind. Die folgenden Erörterungen schliessen sich an die Plancksche Darstellung der chemischen Thermodynamik[1]) an.

Allgemeiner Fall.

Wenn man die Drucke und Volumina der einzelnen Phasen mit p' und v' bezeichnet, so ist im heterogenen System mit ungleichförmigem Druck die durch Überwindung des äussern Drucks gewinnbare Arbeit nicht wie bei gleichförmigem Druck durch pdv, sondern durch $\Sigma p'dv'$ auszudrücken. Dann wird die Plancksche Funktion Φ[2]) gegeben durch:

$$\Phi = S - \frac{(U + \Sigma p'v')}{T},$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet. Der Ausdruck für das Φ einer einzelnen Phase bleibt $\Phi' = \Sigma n' (\varphi' - Rlx')$, wo n die Zahl der Mole und x der Molenbruch ist. Für das ganze System gilt wie immer

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig, Veit, 1897. Auf dieses Buch beziehen sich die Zitate in den folgenden Anmerkungen.

[2]) S. 107.

$\Phi = \Sigma\Phi'$. Der Gang der Ableitung der Gleichgewichtsbedingung aus $\delta\Phi = 0$[1]) wird durch die hier vorgenommene Verallgemeinerung der Aufgabe nicht geändert. Man erhält daher:

$$lK' = \frac{\Sigma\nu\varphi}{R} = \Sigma\nu lx, \tag{1}$$

wo K' die Gleichgewichtskonstante bei ungleichförmigem Druck und die ν die Koeffizienten (Molekelzahlen) in der chemischen Reaktionsgleichung bedeuten; die ν sind für die auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe negativ zu nehmen.

Ebenso bleibt:

$$\frac{\delta\varphi'}{\delta T} = \frac{(u' + p'v')}{T^2}\text{[2])},$$

wobei nur die Verschiedenheit des Drucks in verschiedenen Phasen zu beachten ist. Der Druck in jeder Phase ist eine unabhängige Veränderliche. Die Gleichungen $\frac{\delta\varphi'}{\delta p'} = -\frac{v'}{T}$ bleiben wie im System mit gleichförmigem Druck[2]).

Für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante im heterogenen System bei ungleichförmigem Druck von der Temperatur folgt:

$$\frac{\delta lK'}{\delta T} = \frac{1}{R}\Sigma\nu\frac{\delta\varphi}{\delta T} = \frac{1}{RT^2}(\Sigma\nu u' + \Sigma\nu p'v'). \tag{2}$$

$\Sigma\nu u'$ und $\Sigma\nu p'v'$ sind die Zunahme der innern Energie und die durch Überwindung des Drucks geleistete Arbeit beim Umsatz der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen unter den Versuchsbedingungen, d. h. bei der gegebenen Temperatur und bei Konstanthaltung der gegebenen Drucke in den einzelnen Phasen. Die Summe der beiden Glieder ist gleich der mit -1 multiplizierten Wärmetönung der Reaktion unter diesen Bedingungen.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante vom Druck in einer Phase p' ist gegeben durch:

$$\frac{\delta lK'}{\delta p'} = \frac{1}{R}\Sigma\nu\frac{\delta\varphi'}{\delta p'} = -\frac{\nu'v'}{RT}, \tag{3}$$

wobei die Summierung nur auf die an der Reaktion beteiligten Molekeln jener Phase zu erstrecken ist, deren Druck sich ändern soll. $\nu'v'$ ist die beim Umsatz der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen in dieser Phase eintretende Volumvermehrung.

Die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante bei ungleichförmigem und der bei gleichförmigem Druck ist gegeben durch:

[1]) S. 217.
[2]) S. 218.

$$lK' - lK = \frac{1}{R} \Sigma\nu(\varphi' - \varphi), \qquad (4)$$

wobei die Zeichen ohne Strich sich auf das System mit gleichförmigem Druck beziehen.

In Worten lässt sich das Vorstehende folgendermassen ausdrücken:

In einem heterogenen System wird das Gleichgewicht bei einer im ganzen System gleichförmigen Temperatur und bei innerhalb jeder Phase gleichförmigen, aber von Phase zu Phase verschiedenen Drucken durch Gleichgewichtskonstanten bestimmt, für die wie in Systemen mit gleichförmigem Druck die Formel $lK' = \Sigma\nu lx$ gilt. Der Wert von K' hängt von der Temperatur und von den Drucken in den einzelnen Phasen ab. Die Abhängigkeit von der Temperatur und von den Drucken hat dieselbe Form wie in Systemen mit gleichförmigem Druck. Nur tritt an die Stelle der Wärmetönung bei konstantem Druck die Wärmetönung unter Konstanthaltung der Drucke in den einzelnen Phasen und an Stelle der Beziehung zwischen Druck und Volumvermehrung durch die Reaktion eine Reihe von Beziehungen zwischen den Druckänderungen in den einzelnen Phasen und den Volumänderungen dieser Phasen durch die Reaktion.

Gase.

Besteht das heterogene System nur aus Gasphasen, die durch geeignete halbdurchlässige Wände getrennt sind, so stehen die Gleichgewichtskonstanten im heterogenen System in einfachen Beziehungen zur Gleichgewichtskonstante im homogenen gasförmigen System. Es ist dann jedes $\varphi = f(T) - Rlp'$, wo p' der Druck in der betreffenden Phase[1]). Es seien $\bar{p}$ die Partialdrucke, c die räumlichen Konzentrationen, K, K_p, K_c die aus den Molenbrüchen, Partialdrucken oder räumlichen Konzentrationen gebildeten Gleichgewichtskonstanten im homogenen System (also $lK = \Sigma\nu lx$, $lK_p = \Sigma\nu l\bar{p}$, $lK_c = \Sigma\nu lc$), K', K'_p, K'_c dieselben Gleichgewichtskonstanten im heterogenen System, so ist:

$$lK = \frac{1}{R}\Sigma\nu[f(T) - Rlp], \quad lK' = \frac{1}{R}\Sigma\nu[f(T) - Rlp'],$$

und daher:

$$lK' = lK + lp\,.\,\Sigma\nu - \Sigma\nu lp'. \qquad (5)$$

Da ferner:

$$x = \frac{\bar{p}}{p} = \frac{RTc}{p},$$

[1]) S. 204, Gleichung (199).

so folgt: $$lK'_p = lK_p, \tag{6}$$

und: $$lK'_c = lK_c. \tag{7}$$

Die aus den Partialdrucken oder aus den räumlichen Konzentrationen gebildeten Gleichgewichtskonstanten für homogene gasförmige Systeme gelten also auch für heterogene gasförmige Systeme, oder mit andern Worten: Für das Gleichgewicht zwischen Gasen sind bei gegebener Temperatur bestimmte Beziehungen zwischen den Partialdrucken oder den räumlichen Konzentrationen erforderlich, unabhängig davon, ob die Gase gemischt oder durch halbdurchlässige Wände getrennt sind. Das letztere ist der Fall beim van't Hoffschen „Gleichgewichtskasten", bei dem mehrere Gase im unvermischten Zustand durch Wände, die nur das betreffende Gas durchlassen, von einem Raum getrennt sind, in dem sie sich mischen können. Dass die Partialdrucke beim Gleichgewicht davon unabhängig sein müssen, ob die Gase gemischt sind oder nicht, ist unmittelbar daraus ersichtlich, dass ein Gemisch von Gasen durch halbdurchlässige Wände ohne Arbeitsleistung in die Einzelgase unter Beibehaltung ihrer Partialdrucke zerlegt werden kann[1]).

Gase und andere Phasen.

Es soll wieder K' die Gleichgewichtskonstante in einem System mit ungleichförmigem Druck bedeuten, K die Gleichgewichtskonstante in einem System mit dem gleichförmigen Druck p und nur einer Gasphase. Ferner sollen Σ_g und Σ_k die Summierung über alle Molekelarten in den gasförmigen, bzw. in den andern Phasen bedeuten. Es ist:

$$lK = \frac{1}{R}\{\Sigma_k \nu\varphi + \Sigma_g \nu\,[f(T) - Rlp]\}$$

und: $$lK' = \frac{1}{R}\{\Sigma_k \nu\varphi' + \Sigma_g \nu\,[f(T) - Rlp']\},$$

daher: $$lK' - lK = \frac{1}{R}\Sigma_k \nu\,(\varphi' - \varphi) - \Sigma_g \nu\, l\frac{p'}{p}. \tag{8}$$

Sonderfälle. 1. Die festen und flüssigen Phasen bestehen nur aus je einer Molekelart. Dann sind die $x_k = 1$. Die lK enthalten nur die Molenbrüche in den Gasphasen. Die Gleichgewichtskonstanten sind aber wegen der Abhängigkeit der φ_k vom Druck von den Drucken in den festen oder flüssigen Phasen abhängig. In diesem Fall lässt sich die Gleichung (8) umformen in:

$$lK'_p = lK_p + \frac{1}{R}\Sigma_k \nu\,(\varphi' - \varphi), \tag{9}$$

[1]) S. 200.

oder:
$$lK_c' = lK_c + \frac{1}{R}\Sigma_k \nu(\varphi' - \varphi). \tag{10}$$

Da die φ der festen und flüssigen Phasen vom Druck wenig abhängen, kann man bei kleinen Druckunterschieden annähernd $\Sigma_k \nu(\varphi' - \varphi) = 0$ setzen und erhält so auch für den Fall der Anwesenheit von festen und flüssigen Phasen, die nur aus je einer Molekelart bestehen, die Gleichungen (6) und (7).

2. Der Druck in den festen und flüssigen Phasen stimmt mit dem des Vergleichssystems mit gleichförmigem Druck überein. Dann ist $\varphi' - \varphi = 0$, und man erhält:
$$lK' = lK - \Sigma_g \nu lp' + lp \,.\, \Sigma_g \nu, \tag{11}$$
in der Form übereinstimmend mit Gleichung (5). Jedoch sind jetzt in den K auch die Molenbrüche der an der Reaktion beteiligten festen und flüssigen Phasen enthalten. Bezeichnet man nunmehr Gleichgewichtskonstanten, in denen für die reagierenden Molekelarten der festen und flüssigen Phasen die Molenbrüche, für die der Gasphasen dagegen die Partialdrucke oder räumlichen Konzentrationen eingesetzt sind, mit $K_{x,p}$ und $K_{x,c}$ (also z. B. $lK_{x,p} = \Sigma_k \nu lx + \Sigma_g \nu lp$), so wird:
$$lK'_{x,p} = lK_{x,p} \quad \text{und:} \quad lK'_{x,c} = lK_{x,c}. \tag{12}$$

Beispiele.

1. Änderung des Dampfdrucks durch Pressung der Flüssigkeit. Da beide $x = 1$ sind, ist K' konstant. Es kann daher nur eine Beziehung zwischen T und p existieren, die man erhält, wenn man das totale Differential von lK ansetzt. Bei gleichförmigem Druck hat man:
$$dlK = 0 = -\frac{Q_p dT}{RT^2} - \frac{\Delta v dp}{RT},$$
woraus sich sofort die Clapeyron-Clausiussche Gleichung:
$$-Q = T\Delta v \,.\, \frac{dp}{dT}$$
ergibt. Hat die Flüssigkeit den Druck $p + p_1$, der Dampf den Druck p, so hat man nach Gleichung (2) und (3):
$$dlK' = 0 = -\frac{Q dT}{RT^2} - \frac{[\Delta v_{fl}\, d(p + p_1) + \Delta v_{Gas} dp]}{RT},$$
und bei konstanter Temperatur:
$$(\Delta v_{fl} + \Delta v_{Gas})\, dp + \Delta v_{fl}\, dp_1 = 0.$$
Vernachlässigt man endlich Δv_{fl} neben Δv_{Gas}, und setzt man letzteres gleich $\frac{RT}{p}$, so erhält man:

$$\frac{dp}{dp_1} = -\frac{\Delta v_\beta p}{RT},$$

wobei p den Dampfdruck, p_1 den auf der Flüssigkeit lastenden Überdruck, $-\Delta v_\beta$ das Volumen eines Mols der Flüssigkeit ist. Das ist die von Le Chatelier[1]) abgeleitete Gleichung.

2. Änderung der Löslichkeit eines Stoffs (z. B. eines Gases) durch Pressung des Lösungsmittels. Wir betrachten den Vorgang in der Richtung $M_{\text{rein}} \rightarrow M_{\text{gelöst}}$. Ist x der Molenbruch des gelösten Stoffs in der Lösung, so ist $K = x$. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck des aufzulösenden Stoffs ist die Änderung des Drucks der Lösung gleich der Änderung des Überdrucks p. Man hat nach Gleichung (3):

$$\frac{\partial lx}{\partial p} = -\frac{\Delta v}{RT},$$

wo Δv die Volumzunahme der Lösung durch Auflösen eines Mols ist. Daraus folgt:

$$\frac{\partial x}{\partial p} = -\frac{x \Delta v}{RT}.$$

Zusammenfassung.

Bei Gleichgewichten in heterogenen Systemen mit verschiedenem Druck in verschiedenen Phasen stehen die Molenbrüche der an der möglichen Umwandlung beteiligten Molekelarten in Beziehungen, die wie in Gebilden mit gleichförmigem Druck durch Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt werden können. Diese Gleichgewichtsbedingungen haben dieselbe Form wie in Gebilden mit gleichförmigem Druck. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in Systemen mit ungleichförmigem Druck von den Drucken der einzelnen Phasen und von der Temperatur wird durch dieselben Formeln ausgedrückt, wie in Systemen mit gleichförmigem Druck; nur tritt an die Stelle der gesamten Volumänderung durch die Reaktion die Volumänderung jener Phase, in der der zu ändernde Druck herrscht, und die einzusetzende Wärmetönung ist die unter den Bedingungen des Systems auftretende. Sind alle Phasen gasförmig, so sind die aus den räumlichen Konzentrationen oder Partialdrucken gebildeten Gleichgewichtskonstanten der Gebilde mit ungleichförmigem Druck identisch mit den betreffenden Gleichgewichtskonstanten des homogenen gasförmigen Systems.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 337 (1892).

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die Löslichkeit des Silberrhodanids.

Von

Aage Kirschner.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 5. 1. 12.)

Die Löslichkeit des Silberrhodanids ist früher auf verschiedene Weise bestimmt worden.

Böttger[1]) bestimmt bei 19·96° die Leitfähigkeit von einer Lösung von *AgRh* in Wasser.

Abers und Cox[2]) bestimmen die Löslichkeit von *AgRh* in Ammoniak von verschiedenen Konzentrationen, und indem sie eine von Bodländer und Fittig berechnete Dissociationskonstante für das dadurch gebildete Komplexion verwenden, erhalten sie die Löslichkeit des Salzes.

F. W. Küster und Thiel[3]) messen die Ketten des *Ag* | *AgRh* | 0·1-norm. *KRh* — *NE* und *Ag* | *AgBr* | 0·1-norm. *KBr* — *NE* und erhalten durch Subtraktion dieser zwei Messungen die E. K. der Kette *Ag* | *AgRh* | 0·1-norm. *Rh* — 0·1-norm. *KBr* | *AgBr* | *Ag*. Unter Verwendung der Nernstschen Formel und der Löslichkeit des Bromsilbers (von Thiel bestimmt) wird die Löslichkeit des *AgRh* berechnet.

Arthur E. Hill[4]) und G. S. Whitby[5]) haben zwei verschiedene kolorimetrische Methoden vorgeschlagen.

Da die meisten dieser Methoden sich auf frühere Untersuchungen anderer Salze stützen, habe ich versucht, die Löslichkeit direkt zu bestimmen, indem ich die Kette *Ag* | 0·1-norm. $AgNO_3$ | 0·1-norm. *KRh* | *AgRh* | *Ag* teils bei 18° und teils bei 25° gemessen habe.

Als Elektroden habe ich 1 mm starke Silberdrähte verwendet, die mit Schmirgelpapier gereinigt und danach schwach geglüht waren.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 521 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 1 (1903). Ich mache darauf aufmerksam, dass Abegg und Cox Seite 2 die E. K. der Kette *Ag* | *AgRh* | 0·1-norm. *KRh* — *NE* falsch berechnet haben, und dass die falsche Zahl Seite 10 in der Übersicht des Resultats der Arbeit aufgenommen ist.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 129 (1903).

[4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 68.

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 107 (1910).

Die Elektroden wurden nachher in Glasröhrchen eingekittet. Durch dieses Verfahren erhielt ich leicht sehr konstante Elektroden.

Die zwei Halbelemente sind durch eine konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrat verbunden.

In dem Rhodanelektrodengefäss war das Silbermetall beinahe ganz mit Silberrhodanid bedeckt.

Ich mass in jedem Versuche zwei gleiche Elemente deren vier Silberelektroden vorher in 0·1-norm. Silbernitrat gegeneinander keine Spannung zeigten.

Die Messungen bei 18° wurden in einem Zimmer von dieser Temperatur vorgenommen und die bei 25° in einem Wasserthermostaten.

Der Versuch war beendigt, wenn die Spannung nach ca. 2 Stunden, selbst nach Umschütteln, ungeändert blieb.

Ag	$AgNO_3$ 0·1-norm.	NH_4NO_3 konz.	KRh 0·1-norm.	$AgRh$ fest	Ag

Versuch Nr.	$T = 18°$ E	$T = 25°$ E
1	0·5864	—
2	0·5865	—
3	0·5845	0·578
4	0·5859	0·5776
5	0·5863	0·5785
Mittel:	0·586	0·578

Da der Dissociationsgrad bei beiden Temperaturen für 0·1-norm. Silbernitrat 0·815 und für 0·1-norm. Kaliumrhodanid 0·86 ist, und die Nernstsche Formel:

$$E = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

angewandt wird, finde ich:

$$t = 18° \quad [Ag^{\cdot}] = 5{\cdot}69 \,.\, 10^{-12} \qquad t = 25° \quad [Ag^{\cdot}] = 1{\cdot}35 \,.\, 10^{-11}$$

und die Löslichkeitsprodukte für Silberrhodanid:

$$L_{18} = 0{\cdot}49 \,.\, 10^{-12} \qquad L_{25} = 1{\cdot}16 \,.\, 10^{-12}$$

$$\sqrt{L_{18}} = 0{\cdot}70 \cdot 10^{-6} \qquad \sqrt{L_{25}} = 1{\cdot}08 \,.\, 10^{-6}$$

Durch Einsetzen in die Gleichung:

$$Q = R \,.\, T_1 \,.\, T_2 \,.\, \frac{\ln C_1 - \ln C_2}{T_2 - T_1}$$

bekommt man die Lösungswärme von Silberrhodanid:

$$Q = -21300 \text{ kal.}$$

in guter Übereinstimmung mit der Berthelotschen Zahl: — 22400 kal.[1])

[1]) Berthelot, Thermochimie Tome II 1897.

Für das Löslichkeitsprodukt des Silberrhodanids sind hiernach folgende Werte bestimmt:

T	L_{AgRh}	Beobachter:
19·96	$0{\cdot}68 \cdot 10^{-12}$	*Böttger*
21·0	$2{\cdot}27 \cdot 10^{-12}$	*Whitby*
25·0	$1{\cdot}44 \cdot 10^{-12}$	*A. E. Hill*
„	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-12}$	*Abegg u. Cox*
„	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-12}$	*Küster u. Thiel*
„	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-12}$	*Kirschner*
18°	$0{\cdot}49 \cdot 10^{-12}$	„

Wie daraus hervorgeht, erhalten Küster und Thiel und ich genau dasselbe Resultat, und da diese Verfasser $L_{AgBr} = 0{\cdot}653 \cdot 10^{-12}$ verwendet haben, scheint diese Zahl die richtigste der vielen Bestimmungen von der Grösse L_{AgBr} zu sein.

Weiter stimmt Böttgers Zahl bei 19·96° mit den meinigen vorzüglich überein, und es muss deshalb als unberechtigt angesehen werden, dass Lucas[1]) Böttgers Zahl als ungenau ausscheidet. Er muss gewiss übersehen haben, dass die Temperatur bei Böttger 19·96° und nicht 25° war.

In bezug auf die Bildung der komplexen Verbindungen muss bemerkt werden: Bodländer und Eberlein[2]) geben an, dass in Kaliumrhodanidlösungen verdünnter als 0·2-norm. fast nur Ionen $Ag(Rh)_2$ auftreten, und sie bestimmen die Dissociationskonstante des Komplexes $AgRh_2$ zu $k = 1{\cdot}67 \cdot 10^{-10}$. Man hat also folgende zwei Gleichungen:

$$[Ag'] \cdot [R']^2 = 1{\cdot}67 \cdot 10^{-10} [AgRh_2']$$

und:

$$[Ag'][Rh'] = 0{\cdot}49 \cdot 10^{-12}$$

und folglich:

$$\frac{[Rh']}{[AgRh_2']} = 3{\cdot}10^2.$$

Die Konzentration des komplexen Ions $AgRh_2$ ist hiernach in gesättigter wässeriger Lösung $3{\cdot}10^2$ mal so klein als die des Rhodanions und ist folglich verschwindend klein.

$[Rh'] = 0{\cdot}086$ in die letzte Gleichung eingesetzt, gibt

$$[AgRh_2'] = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$$

oder mit andern Worten: Da die Silberionenkonzentration in 0·1 norm. Kaliumrhodanidlösung nur $5{\cdot}69 \cdot 10^{-12}$ ist, ist die Löslichkeit des Silberrhodanids in 0·1 norm. Kaliumrhodanidlösung bei 18° $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 198 (1904).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 216 (1904).

Bücherschau.

Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle von J. Perrin, deutsch von J. Donau. 84 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1910. Preis M. 2.50.

Das Original dieser ausgezeichneten Arbeit ist in den „Annales de Chimie et de Physique" erschienen. Dem Herausgeber hat man dankbar zu sein, dass er sie einem weitern Publikum durch die deutsche Übersetzung zugänglich gemacht hat. Denn es handelt sich hier um eine Untersuchung, die in ganz ungewöhnlicher Weise den Fortschritt der Wissenschaft gefördert hat. Bekanntlich hat man schon seit sehr langer Zeit die Brownschen Molekularbewegung als einen Fall der unregelmässigen Wärmebewegung, wie sie die kinetische Theorie angenommen hatte, aufgefasst. Es war aber bisher nicht gelungen, aus dieser Vorstellung eine haltbare Theorie zu machen. Nun hatten in letzter Zeit Einstein und Smoluchowski die kinetische Theorie solcher Bewegungen in Flüssigkeit eingehend mathematisch entwickelt und mit der Erfahrung zu vergleichen begonnen. Das Ergebnis war, dass tatsächlich der Grössenordnung nach die beobachteten Erscheinungen mit den theoretisch berechneten übereinstimmten.

Hier hat nun Perrin eingegriffen, indem er in einer ausserordentlich sorgfältig und mannigfaltig durchgeführten Arbeit eine ganze Reihe von Konsequenzen aus der kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung quantitativ geprüft und überall an der Erfahrung bestätigt gefunden hat. Neben einigen andern Untersuchungen, von denen indessen kaum eine so weitgehend und tiefgreifend durchgeführt worden ist, wie die vorliegende, hat somit diese hauptsächlich dazu beigetragen, die bisherige Hypothese der kinetischen Wärmelehre zu einer wohlbegründeten Theorie zu machen, deren Einzelheiten weitgehend mit den Beobachtungen übereinstimmen.

Für jeden Forscher, Theoretiker, wie Experimentator, dürfte die genauere Kenntnisnahme dieser meisterhaften Untersuchung nicht nur Belehrung, sondern auch unmittelbar einen reichen intellektuellen Genuss bringen. *W. O.*

Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden von A. Herzog. 78 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1910. Preis M. 3.00.

Mit sichtlicher Liebe hat der Verfasser das Problem, das durch den Titel des Buches gekennzeichnet ist, erforscht, und seine Resultate, die er in einem klar geschriebenen Text, erläutert durch zahlreiche vorzügliche und interessante Abbildungen, mitgeteilt hat, lassen das Problem im wesentlichen als gelöst erscheinen. Die Einzelheiten entziehen sich der Berichterstattung an dieser Stelle. *W. O.*

Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von W. Dennstedt. 3. Aufl. 139 S. Hamburg, O. Meissner, 1910. Preis M. 3.—.

Schon seit Jahren führt der Verfasser einen Kampf gegen den grossen Gasverbrennungsofen, der ihm als ein unverhältnismässiger Aufwand für die zu erzielende Leistung der Verbrennung einiger Dezigramme kohlenstoffhaltiger Sub-

stanzen mit Recht erscheint. Es ist ihm gelungen, den Apparat mehr und mehr zu reduzieren, so dass gegenwärtig die Heizanlage aus zwei Bunsenbrennern und einem Mikrobrenner besteht. Auch die Zahl dieser Brenner lässt sich durch eine Kombination auf der Hälfte heruntersetzen. Die Einzelheiten der Ausführung dieses Verfahrens, das auf die Verbrennung in Sauerstoff mit Hilfe eines Platinkontakts beruht, muss in dem Buche selbst nachgesehen werden. Gegenwärtig, wo rund ein Jahrzehnt Erprobung und Durcharbeitung der Methode vorliegt, darf man wohl annehmen, dass sie ihre stabile Form im wesentlichen erreicht hat.

W. O.

Grundlehren der höhern Mathematik von G. Helm. XV + 419 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1910. Preis M. 13.40.

Das Charakteristische dieses Lehrbuchs besteht darin, dass nach einer allgemeinen Einführung über den Funktionsbegriff die Differential- und Integralrechnung mit der analytischen Geometrie und eine Reihe anderer Anwendungen der höhern Analysis zu einem einheitlichen Ganzen zusammengearbeitet worden ist. Da der Name des Verfassers als Autor der „Mathematischen Chemie" und als Mitarbeiter bei der Entwicklung der modernen Anschauungen der Naturwissenschaft einen ausgezeichneten Klang bereits hat, so erübrigt sich die Hinzufügung eines empfehlenden Wortes. Es sei bemerkt, dass das Buch nicht eigentlich zum Selbstunterricht bestimmt ist, sondern als Begleiter bei den Vorlesungen des Verfassers und als Hilfsbuch für denjenigen, der im grossen und ganzen bereits über den Gegenstand orientiert ist. Bei der ausgezeichneten Klarheit und Schärfe der Entwicklung wird wohl auch ein selbständig arbeitender Leser hier auf seine Rechnung kommen. Die Beispiele sind zahlreich aus dem Gebiete der Mechanik und Physik gewählt, so dass auch der in solchen Lehrbüchern sonst gebräuchliche Fehler der Beschränkung auf geometrische Beispiele allein aufs beste vermieden ist. Über Einzelheiten liesse sich vielleicht diskutieren. *W. O.*

Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge von P. Walden. 181 S. Stuttgart, F. Enke, 1910. Preis M. 6.—.

Dies ist ein ungewöhnlich gut geschriebener und interessanter Beitrag zur Begriffsgeschichte der Chemie. Ungleich so vielen andern historischen Werken auf unserm Gebiete ist hier nicht auf ein äusserliches Tatsachen- und Zahlenmaterial das Hauptgewicht gelegt worden, sondern der gedankliche Entwicklungsvorgang und die allmähliche Klärung der Begriffsbildung bildet den Hauptinhalt der Darstellung. Diese beginnt in dem ältesten Altertum mit der Auffassung des Naturphilosophen Thales, der das Wasser als den Urquell aller Dinge ansah, und die dazu gehörigen alten Vorstellungen über den Auflösungsprozess. Es werden die übrigen griechischen Philosophen, die arabische Wiedererweckung der Atomistik mit dem Beginn der Neuzeit, Gassendi, Boyle, Lemery, Réaumur usw. erörtert. Dann kommen die Auffassungen der Schöpfer der neuern Chemie, Richter und Lavoisier, sowie die Theorie Berthollets. Von dort ab lässt sich ein paralleler Gang chemischer und physikalischer Lösungstheorien verfolgen, die bis in die neue Zeit hinaufgehen.

Mit besonderer Liebe und Hingabe schildert dann der Verfasser die grosse Wendung in der Auffassung der Lösungen, welche durch van 't Hoff und Arrhe-

nius hervorgebracht worden ist. Mit grösster Sorgfalt werden alle die verschiedenen Stadien dieses Entwicklungsprozesses auseinander gelegt, und jeder Teil kommt so zu seinem Rechte. In einem Schlusskapitel endlich werden die Gesichtspunkte dargelegt, die sich ausser oder über die van 't Hoff-Arrheniussche Theorie der Lösungen hinaus ergeben, und zu deren experimentellen Erläuterung der Verfasser selbst soviel beigetragen hat.

So ist denn ein Gesamtwerk entstanden, das man von der ersten bis zur letzten Seite mit niemals ermüdendem Interesse durchliest, und die innere Wärme des Autors für sein Problem teilt sich schnell und ungezwungen dem Leser mit. Wir aber wünschen uns eine grössere Anzahl derartiger Meisterarbeiten, wie das vorliegende Buch eine ist. *W. O.*

Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie unter Mitwirkung von F. Haber verfasst von A. Moser. XVI + 205 S. Monographie über angewandte Elektrochemie XXXVI Bd. Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M. 10.—.

In dem Vorwort betont der erste Verfasser, dass gerade im Gebiet der organischen Chemie der Versuch, die Gesetzmässigkeiten der Elektrik auch zur Erklärung der Vorgänge im elektrischen Strom anzuwenden, so gut wie gar keinen Erfolg gehabt hat, weil die Vorgänge im nichtleitenden organischen Molekül eben nicht durch das Faradaysche Gesetz und die damit im Zusammenhang stehenden Erscheinungen gefasst werden. Deshalb handelt es sich in diesem Gebiet der Wissenschaft vielmehr um ein reichlich angesammeltes Material, das einer künftigen theoretischen Verwertung harrt, als um Ansätze zu einer solchen Theorie, die irgend welche Fruchtbarkeit besässe. Der zweite Mitarbeiter hat demgemäss im wesentlichen eine rationelle Zusammenstellung des Inhalts der vorhandenen Literatur mit Einschluss der Patentliteratur durchgeführt. Auch in bezug auf die technisch anwendbaren Operationen ist nicht allzuviel mitzuteilen, da die erfolgreichen unter ihnen von den Fabriken aufs sorgfältigste geheim gehalten werden. So blieb nichts übrig als eine möglichst vollständige, durchgearbeitete Übersicht des Veröffentlichten zu geben.

Der Inhalt zerfällt in vier Kapitel, welche sich auf die Elektrolyse ionisierter Verbindungen, auf die elektrolytische Oxydation, die elektrolytische Substitution und endlich die elektrolytische Reduktion beziehen. Der Überblick ergibt, dass trotz der verhältnismässigen Jugend des Gebiets bereits ein ganz ausserordentlich ausgedehntes Material zusammen gekommen ist, welches nicht uninteressante Beziehungen zu vielen andern Gebieten, insbesondere zu dem der Katalyse zeigt. Durch die ständige Mitarbeiterschaft F. Habers bei der Herstellung des Werks ist dessen wissenschaftliche Zuverlässigkeit natürlich gewährleistet. Auch die Darstellung gibt zu keinerlei Beanstandungen Anlass, so dass wir es insgesamt mit einer wertvollen Bereicherung unserer elektrochemischen Literatur zu tun haben. *W. O.*

Das chemische Gleichgewicht auf Grund mechanischer Vorstellungen von H. v. Jüptner. IV + 360 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1911. Preis M. 11.—.

Das vorliegende Buch ist in erster Linie für den Techniker und Praktiker bestimmt und verfolgt den Plan, diesem die Denkmittel der neuern Chemie so erfolgreich und gleichzeitig so bequem wie möglich anschaulich zu machen. Zu

diesem Zweck bezieht sich der Verfasser unmittelbar und möglichst oft auf den Begriff der mechanischen Arbeit, der ja tatsächlich für die Lehre vom chemischen Gleichgewicht dieselbe Rolle spielt wie etwa der Begriff der elektrischen Energie für die Lehre von der elektrolytischen Dissociation und den Vorgängen in der Kette.

Entsprechend diesem Zwecke des Buches finden sich in ihm auch kaum neue Betrachtungen, die zur Erweiterung des Gebiets dienen; wohl aber macht sich im Gegensatz zu den mehr theoretischen Werken, die in der physikalischen Chemie bereits die Mehrzahl bilden, in interessanter Weise die Hand des langjährigen Praktikers geltend. Wie das überall in der Maschinentechnik und in den andern technischen Fächern gebräuchlich ist, plagt er sich gegebenenfalls nicht erst lange mit der Aufsuchung einer theoretischen Relation, wofür solche Anhaltspunkte noch nicht vorhanden sind, sondern stellt die beobachteten Zahlenwerte in Gestalt einer Interpolationsgleichung oder einer Kurve dar und rechnet mit diesen, wozu er ja natürlich innerhalb des Gebiets der beobachteten Tatsachen durchaus berechtigt ist.

Die behandelten Gegenstände sind die üblichen. Der Verfasser beginnt mit einer Darlegung der Verdampfung und der Dissociation und führt dann die Abweichungen vom idealen Gaszustande ein. Er behandelt ferner den Übergang aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen, sowie den Übergang vom festen Zustande in den flüssigen. Alsdann werden die Lösungserscheinungen erörtert, feste Reaktionen und Gasreaktionen bilden besondere Kapitel, die Theorie der galvanischen Elemente wird kurz berührt, worauf dann als Vorbereitung für das schliessliche Hauptstück die Ableitung des Dissociationsdruckes fester Verbindungen aus dem Gleichgewicht ihrer Reaktionen mit Gasen folgt. Das letzte Kapitel enthält Anwendungen auf den Eisenhüttenprozess und damit zusammenhängende Vorgänge, und hier zeigt sich der erfahrene Praktiker in seiner ganzen Kraft und Bedeutung, so dass dieses Kapitel auch für den Theoretiker eine grosse Zahl wertvoller Anregungen bietet. Durch das ganze Buch sind zahlreiche Tabellen beobachteter Grössen mitgeteilt, die ihm auch einen Wert über den blossen Unterrichtszweck hinaus in den Händen nicht nur der Praktiker geben. *W. O.*

Bleiraffination durch Elektrolyse von A. C. Betts. Aus dem Englischen übersetzt von V. Engelhardt. XII + 285 S. Monographien über angewandte Elektrochemie XXXV. Halle a/S., W. Knapp, 1910. Preis M. 18.—.

Der Berichterstatter muss bekennen, dass es für ihn eine Überraschung war dass es eine Bleiraffination durch Elektrolyse überhaupt gibt, da ihm das Blei bei der elektrolytischen Ausscheidung nur in Gestalt grosser blätteriger Kristalle, die weit in den Elektrolyten hineinwachsen, bekannt war. Die Gewinnung von kompaktem Blei ist in der Tat eine von den vielen rätselhaften Reaktionen, die man bei der elektrolytischen Metallabscheidung beobachtet hat. Sie beruht auf der Verwendung von kieselflussaurem und borflussaurem Salz unter Zusatz von einer ausserordentlich geringen Menge Gelatine. Auch andere organische Stoffe, Pyrogallol usw., wirken in ähnlicher Weise, doch war von allen solchen Stoffen Gelatine der billigste und wirksamste.

Der Autor, der dieses Verfahren erfunden hat, beschreibt es mit grosser Ausführlichkeit und sehr anerkennenswerter Offenheit doch würde es viel zu weit

führen, wenn an dieser Stelle auf die Einzelheiten, die noch zum grössten Teil nur technisches Interesse haben, eingegangen werden würde.

Was die Theorie dieser merkwürdigen Tatsache anlangt, so ist zurzeit darüber sehr wenig zu sagen. Die glättende Einwirkung eines Kolloids bei der elektrolytischen Metallfällung ist ja bereits in einigen andern Fällen konstatiert worden. Das Verständnis dieser Erscheinung wird wohl im wesentlichen darauf herauskommen, dass durch die Niederschlagung von Spuren des Kolloids auf der Oberfläche der Kristalle die Verschiedenheit der Oberflächenspannung der verschiedenen Kristallflächen gegen den Elektrolyt derart geändert wird, dass an Stelle der einseitig ausgebildeten Formen, die gewöhnlich auftreten, nun wesentlich kompaktere Formen entstehen. Doch muss der Berichterstatter bekennen, dass diese Vorstellungen zunächst recht wenig gestützt sind und sicherlich einer eingehenden experimentellen Durcharbeitung bedürfen, bevor sie zu einer Theorie ausgebildet werden können. Derjenige, welcher sich dieser reizvollen Aufgabe unterziehen will, wird in dem vorliegenden Werke eine Menge Anhaltspunkte dafür finden. Anderseits erfährt der Techniker an einem bis ins einzelne mitgeteilten Beispiele die verschiedenen Stadien der Entwicklung eines bis zur Brauchbarkeit durchgeführten technischen Vorgangs. *W. O.*

Die Fermente und ihre Wirkungen von C. Oppenheimer. 3. völlig neu bearbeitete Auflage. I. Band XIV + 282 S. II. Band XI + 606 S. Leipzig, F. C. W. Vogel, 1909—1910. Preis zusammen M. 30.—.

Die Entwicklungsgeschichte dieses Buches findet sich in den Mitteilungen verzeichnet, die über die beiden ersten Auflage an dieser Stelle erschienen sind, und der Leser wird sich erinnern, wie auf die mannigfaltigen Beanstandungen, die bei aller Anerkennung der Gesamtleistung der I. Auflage beigegeben werden mussten, in der II. Auflage präzise Abhilfe erfolgte, so dass wir hier einen der recht seltenen Fälle haben, wo eine Kritik eines Buches diesem bei seiner spätern Entwicklung wirklich genützt hat. Ein weiterer Fortschritt ist auch für die vorliegende Auflage zu verzeichnen, wo der Verfasser der theoretischen wie experimentellen Entwicklung, die dieses Gebiet so schnell erfahren hat, mit sorgfältiger Hand gefolgt ist. So hat er seinem Werke die bereits errungene Stellung nicht nur gesichert, sondern hat es zu einem noch höhern Werte gesteigert.

Dem ersten Band ist ein besonderer Abschnitt: Physikalische Chemie der Fermente und der Fermentwirkungen von O. Herzog beigegeben worden, durch welches der Anschluss an die theoretische chemische Dynamik vollständig hergestellt ist. Gegenüber den mehrfach erschienenen Werken ähnlichen Inhalts wird das vorliegende den Anspruch erheben dürfen, durch Vollständigkeit der Zusammenstellung und Sorgfalt der Redaktion eine hervorragende Stellung einzunehmen. *W. O.*

Die Allotropie der chemischen Elemente von Dr. Julius Meyer. 66 S. Stuttgart, F. Enke, 1910. Preis M. 2.40.

Das Schriftchen enthält eine Zusammenstellung der bisherigen Beobachtungen über die verschiedenen Modifikationen, in denen die Elemente auftreten können. Die Arbeit steht nicht auf der Höhe, die für eine abschliessende Darstellung des Gegenstandes wünschenswert wäre. So findet sich beispielsweise S. 41 die Bemer-

kung, dass die beiden Modifikationen des Phosphors wahrscheinlich chemisch verschieden oder isomer seien, weil durch die Wirkung des Lichts der farblose Phosphor in roten verwandelt wird, eine Erscheinung, welche man bisher nur bei chemischen Umlagerungen aufgefunden habe. Dies ist natürlich nicht richtig, da man in jeder Photochemie eine grosse Anzahl von Beispielen für den Umstand finden kann, dass durch das Licht auch polymorphe Modifikationen ineinander verwandelt werden. Ich erinnere mich selbst, wie ich gelegentlich, um das erste Auftreten der gelben Form des Quecksilberjodids bei der Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung zu zeigen, den Versuch in einem Probierrohr angestellt und dieses dann zufällig in das Sonnenlicht gerückt hatte. Die gelbliche Flüssigkeit bekam eine rote Seite, wie ein in der Sonne gereifter Apfel. Als ich dann die Fällung des Quecksilberjodids in Gegenwart eines Kolloidstoffs ausführte, wodurch die gelbe Form sehr lange haltbar wird, konnte man damit ein lichtempfindliches Papier herstellen, welches rote Zeichnungen auf hellem Grunde gab.

Ebenso polemisiert der Verfasser gegen die Ausdehnung des Allotropiebegriffs auf alle polymorphen Umwandlungen. Natürlich ist es überflüssig, zwei Namen für dasselbe Ding zu haben; weshalb man aber die Umwandlungen, die bei den Elementen ganz analog wie bei den Verbindungen erfolgen, durchaus mit einem besondern andern Namen belegen soll, ist nicht ersichtlich. *W. O.*

Chemische Kristallographie von P. Groth. III. Teil. Aliphatische und hydroaromatische Kohlenstoffverbindungen. IV + 804 S. Leipzig, W. Engelmann, 1910. Preis M. 30.—.

Mit der erstaunlichen Regelmässigkeit, die wir schon an ihm gewohnt sind, hat der Verfasser den III. Band seines monumentalen Werkes vollendet und durch die Presse gebracht. Da bei früherer Gelegenheit auf Anlage und Beschaffenheit des Werkes eingegangen worden ist, so wird an dieser Stelle der Hinweis auf das Erscheinen des dritten Bandes genügen. *W. O.*

Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie von Alexander Smith, deutsch von F. Haber und F. Hiller. 3. Aufl. 175 S. Karlsruhe, Braunsche Hofbuchdruckerei und Verlag, 1910. Preis M. 3.60.

Die erste Auflage dieses brauchbaren Laboratoriumbuchs ist bereits seinerzeit angezeigt worden. Inzwischen ist es seitens der Verfasser neu bearbeitet und weitgehend erweitert worden, und nach dieser Neubearbeitung ist die zweite deutsche Auflage hergestellt, die sich schon in einigen Laboratorien eingebürgert hat.

Wie bei Gelegenheit der ersten Auflage bereits betont wurde, befindet sich der jetzige Chemieunterricht in einer starken Umwandlung im Sinne der Vermannigfaltigung des experimentellen Materials und der Vermittlung eines viel grössern Anschauungskreises an den Schüler, als wie der bisherige Unterricht gebracht hat. Für diesen Zweck ist das vorliegende auf persönlicher Erfahrung beruhende Buch ein vortreffliches Hilfsmittel, das überall dort eingeführt werden sollte, wo man den Anforderungen der zeitgemässen Unterrichtsreform noch nicht genügend Rechnung getragen hat. *W. O.*

Die experimentelle Grundlegung der Atomistik von W. Mecklenburg. Jena, Gust. Fischer, 1910. Preis M. 2.60.

Die wichtige Wendung der modernen Physik und Chemie, durch welche die bislang hypothetisch gewesenen Anschauungen von den Atomen und Molekülen auf eine experimentelle Basis übertragen und dadurch in das Gebiet der exakten Wissenschaft gebracht worden sind, beruht auf einer grossen Anzahl recht verschiedenartiger Tatsachen, Beobachtungen und Messungen, deren Veröffentlichung an sehr verschiedenen Stellen stattgefunden hat. Der Verfasser hat die wesentlichen Arbeiten dieser Art in systematischer Folge zusammengestellt und mit gutem Urteil und klarer Darstellung ihrem Inhalt und ihrer Bedeutung nach entwickelt. So hat er für denjenigen, der diesen ganzen Vorgang im einzelnen nicht hat verfolgen können, ein sehr nützliches und bequemes Hilfsmittel hergestellt, das ihm nicht nur einen Einblick, sondern auch einigermassen ein selbständiges Urteil über den eingetretenen grossen Fortschritt vermitteln wird. Der Inhalt zerfällt in vier Teile: 1. die Existenz diskreter Teilchen in scheinbar homogenen Lösungen, 2. die Grösse der Moleküle nach der kinetischen Theorie der Gase, 3. die Brownsche Bewegung und 4. die Atomtheorie der Elektrizität. Ein systematisch geordnetes Literaturverzeichnis erleichtert dem Leser, sich auch durch eigenes Studium die wichtigsten Arbeiten persönlich zur Kenntnis zu bringen.

W. O.

Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen von R. Leiser. (Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft. Nr. 4.) 71 S. Halle a/S., W. Knapp, 1910. Preis M. 3.60.

Diese Arbeit, die in dem Laboratorium und unter Leitung von F. Haber ausgeführt worden ist, eröffnet der Chemie ein neues Gebiet stöchiometrischer Messungen. Elektrische Doppelbrechung tritt bekanntlich ein, wenn ein Dielektrikum sich zwischen zwei Platten eines geladenen elektrischen Kondensators befindet. Sie ist nach ihrem Entdecker Kerr proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz und umgekehrt proportional dem Quadrat der Plattendistanz. Man kann so eine Konstante der elektrischen Doppelbrechung aus der Messung berechnen, welche eine ausserordentlich grosse Verschiedenheit mit der Zusammensetzung und Konstitution des betreffenden Stoffs zeigt. Bisher war die Messung solcher Doppelbrechungen ungewöhnlich schwierig, weil es sich um einen ungemein kleinen Effekt handelt. Durch eine sinnreiche experimentelle Anordnung, die von des Coudres herrührt und vom Verfasser noch weiter ausgearbeitet worden ist, war es möglich geworden, die fragliche Grösse mit vollkommen ausreichender Genauigkeit zu messen, so dass er an die Durchführung einer Reihe von Untersuchungen im Hinblick auf etwaige konstitutive Einflüsse gehen konnte.

Es ergab sich, dass ungemein starke konstitutive Beeinflussungen vorhanden sind, und dass diese Beeinflussungen sich bereits an dem vorhandenen Material in eine Reihe von empirischen Regeln zusammenfassen lassen.

Der Verfasser spricht die Überzeugung aus, dass seine einstweilen noch ziemlich verwickelte Apparatur sich noch erheblich vereinfachen lassen wird, dergestalt, dass künftig für eine Messung der elektrischen Doppelbrechung nicht viel mehr Mühe erfordert wird, als etwa die Bestimmung einer Drehung der Polarisationsebene. Es ist zweifellos, dass wir es hier mit einem neuen Mittel zur Erforschung konstitutiver Beziehungen zu tun haben, welches den meisten bisher in

der Stöchiometrie zur Verfügung stehenden Mitteln durch seine grosse Mannigfaltigkeit (bekanntlich gibt es neben positiver auch negative elektrische Doppelbrechung) vielfach überlegen ist.' *W. O.*

Wachstum und Auflösung der Kristalle von Arrien Johnsen. Leipzig, W. Engelmann, 1910. 27 S. Preis M. 0.60.

Dieser kurze Vortrag enthält sehr bemerkenswerte Tatsachen, die die lange erörterte, aber bisher noch zu keinem klaren Ergebnis geführte Frage nach den Auflösungs- und Wachstumsformen der Kristalle mit neuem Licht beleuchtet. Der Verfasser findet ganz allgemein, dass die normalen Kristalle, die dem Hauyschen Gesetz gehorchen, nur Grenzformen sind, die sich herstellen, wenn zwischen Kristall und Mutterlauge ein Gleichgewicht besteht. Solange Kristalle unter Umständen entstehen, bei denen das Gleichgewicht nicht vorhanden ist, wenn sie also in etwas übersättigter Lösung wachsen oder in etwas untersättigter Lösung sich langsam auflösen, entstehen Vicinalflächen, welche dem Hauyschen Gesetz nicht gehorchen, und welche im allgemeinen der typischen oder normalen Form um so näher stehen, je geringer die Abweichungen der Übersättigung oder Untersättigung von der normalen Sättigung sind.

Der Verfasser hat diese allgemeinen Sätze durch eine Anzahl von Experimenten belegt und benutzt sie zu überaus aufklärenden Betrachtungen über die Formänderung eines in eine übersättigte oder untersättigte Lösung eingebrachten Kristalls. *W. O.*

Die Schule der Physik, besonders für das Selbststudium verfasst von A. von Öttingen. XIV + 622 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1910. Preis M. 10.—.

Der Berichterstatter hatte vor einer Reihe von Jahren eine Schule der Chemie herausgegeben, in welcher er versucht hatte, das klassische Verfahren des Dialogs wieder zu Unterrichtszwecken nutzbar zu machen. Nach der Aufnahme, welche dieses Buch gefunden hatte, konnte das Experiment als gelungen angesehen werden, und so lag es nahe, auch noch andere Wissensgebiete in derselben Weise zu bearbeiten. Prof. A. von Öttingen übernahm dieses für die Physik, und nunmehr liegt das Produkt dieser Arbeit in einem stattlichen Bande vor.

Betont sei vor allen Dingen, dass die Behandlungsweise dieses Buchs nicht unwesentlich verschieden von der der „Schule der Chemie" ist. Der Verfasser hat in einem langjährigen Unterrichtsleben sich eine Reihe sehr selbständiger und eigenartiger Überzeugungen gebildet und benutzt diese Gelegenheit, um sie zur Geltung zu bringen. Dadurch stellt sich das Werk von vornherein auf einen anspruchsvollern Standpunkt, als jene „Schule der Chemie" ihn einzunehmen gewagt hatte, und bringt ein sehr viel konzentrierteres und die langsame Selbsttätigkeit des Lesers vielmehr beanspruchendes Wissen, als das andere. So wird man diese Schule der Physik vielleicht nicht benutzen können, um sich auf irgend eine staatliche Prüfung vorzubereiten, wohl aber wird sie ausserordentlich dienlich sein, um selbständige Auffassungen physikalischer Erscheinungen und ungewöhnliche, aber fruchtbare Zusammenhänge und andere pädagogisch wertvolle Eigenschaften auf sich wirken zu lassen. Es ist wahrhaft erstaunlich, welch eine Menge neuer und eigenartiger Ideen der Verfasser in den Schulvortrag hineinzuarbeiten gewusst hat.

Hierbei kommt allerdings die Dialogform gelegentlich zu kurz, indem einzelne Kapitel auftreten, in welchen der „Meister" allein vorträgt, ohne dass die Frage des Schülers Anlass gibt, diesen Gegenstand von verschiedenen Seiten zu behandeln und so dem Verständnis zugänglicher zu machen. Die Ursache hierfür ist natürlich, dass der ausserordentliche Reichtum des Stoffs in einen einzelnen Band zusammen gepresst werden sollte. Wenn statt dessen der gesamte Lehrinhalt der Physik in einem halben Dutzend kleinerer Bände auseinander gelegt worden wäre, so wäre auch die pädagogische Seite des Vortrags besser zu ihrem Rechte gekommen.

Trotz dieses Mangels, wenn man es einen Mangel nennen will, kann man das vorliegende Werk warm empfehlen, und es wird vor allen Dingen solchen Lesern die besten Dienste leisten, welche in etwas vorgerücktem Lebensalter und mit grössern intellektuellen Ansprüchen an ein ihnen neues Gebiet herantreten. *W. O.*

Elektrotechnik. Ein Lehrbuch für Praktiker, Chemiker und Industrielle. Achte Auflage, vollständig neu bearbeitet von M. Schenkel. XII + 460 S. Leipzig, J. J. Weber, 1910. Preis M. 10.—.

Dieses Buch ist eine Neubearbeitung des viel verbreiteten Werkes von Th. Schwartze, das unter den Händen seines Herausgebers eine wesentlich andere Gestalt gewonnen hat. Dieser bemerkt mit Recht, dass auf die frühere schnelle Entwicklung der Elektrotechnik jetzt eine Periode der Abklärung und Ordnung gefolgt ist. Dadurch ist gegenwärtig ein Zustand entstanden, in welchem sich gewisse typische Formen und Methoden festgestellt haben, die eine viel geschlossenere Darstellung des Gesamtgebiets ermöglichen, als es vor noch etwa zehn Jahren ausführbar gewesen wäre.

Die Behandlung des Inhalts ist modern. Sie beginnt mit dem Magnetismus und geht von dort auf den Elektromagnetismus über. Es folgt: Hysteresis; die Elektrizität; der elektrische Strom; induzierte Ströme; Wechselströme; mehrphasige Wechselströme usw. Hiernach kommt eine Abteilung über elektrische Messungen und Messinstrumente, über die Erzeugung elektrischer Ströme durch Maschinen, über Motoren und Umformer. Den Schluss machen drei praktische Kapitel über elektrische Beleuchtung, Elektrizitätswerke und neuere Anwendungen der Elektrizität im industriellen Gebiet.

Da gegenwärtig ein chemisches Laboratorium ohne eine elektrische Anlage unmöglich ist, so hat es auch für den Chemiker Wert, sich über die maschinentechnische Seite seines neuen Hilfsmittels zu orientieren. Für diesen Zweck wird dieses lediglich für Praktiker geschriebene Buch wohl geeignet sein. *W. O.*

Die Methoden der organischen Chemie. Ein Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium, bearbeitet mit vielen Fachgenossen von Th. Weyl. 3.—10. Lieferung. Leipzig, G. Thieme, 1909—1910.

An dieser Stelle ist bereits wiederholt auf das vorliegende Handbuch aufmerksam gemacht worden. In dem seinerzeit beschriebenen Charakter sind auch die vorliegenden weitern Lieferungen eingehend und sorgfältig behandelt worden, so dass es sich erübrigt, auf die Einzelheiten einzugehen. Es stehen noch zwei Lieferungen bis zur Beendigung des Werkes aus. Wenn sie vorliegen, wird auf das Ganze nochmals zurückzukommen sein. *W. O.*

Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse von Knallgas.

Von

Leon Weissmann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana" zu Karlsruhe i. B.)

(Eingegangen am 31. 7. 11.)

Die Herren F. Haber und G. Just[1]) haben eine Reihe von chemischen Vorgängen beschrieben, bei welchen negativ geladene Teilchen (Elektronen) durch chemische Reaktionen hervorgebracht werden. Indem sie nachweisen, dass Strahlen negativer Elektrizität im vollständigen Dunkel und bei gewöhnlicher Temperatur vom Orte der chemischen Reaktion ausgehen, liefern sie eine Antwort auf die alte von Lothar Meyer gestellte und lange von H. Landolt bearbeitete Frage, ob bei chemischen Umsetzungen in den Formeln der beteiligten Stoffe und in der Umsatzgleichung nicht zum Ausdruck gelangende materielle Gebilde bei der Reaktion nach aussen abgegeben werden können.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen hatten sie die Frage in Angriff genommen, ob chemische Reaktionen sich finden lassen, welche positiv geladene Teilchen zur Aussendung bringen. Es sind im folgenden zunächst Überlegungen angegeben, welche sie veranlasst haben, bei der Knallgaskatalyse am glühenden Platin nach einem solchen Effekte zu suchen. Nachdem auf Grund dieser Überlegungen von ihnen angestellte Vorversuche Andeutungen eines solchen Effekts ergeben hatten, habe ich dann die genauere Bearbeitung unternommen.

So nahe die Verhältnisse des radioaktiven Atomzerfalls den Gedanken legen, dass es ebensowohl Fälle gewöhnlicher chemischer Reaktion geben mag, in welchen positive Teilchen ausgesandt werden, wie solche, in denen Elektronen von der Reaktionsstelle fortgehen, so schwer zugänglich erweist sich diese Aufgabe bei näherm Zusehen. Hier kommt zunächst in Betracht, dass die Masse der positiven Teilchen auf alle Fälle mindestens zweitausendmal grösser ist als die der Elektronen, so

[1]) Ann. d. Phys. [4] **30**, 411 (1909); Z. f. Elektrochem. **14**, 275 (1910), Ann. d. Phys. [4] **36**, 308 (1911); Physik. Zeitschr. **12**, 1035 (1911).

dass die Erlangung einer gleichen Anfangsgeschwindigkeit eine sehr viel höhere Energie voraussetzt. Nun sind schon diejenigen Strahlen, welche die Herren Haber und Just gefunden haben, aus Elektronen von sehr geringer Anfangsgeschwindigkeit zusammengesetzt, obgleich zu ihrer Hervorbringung die heftigsten chemischen Reaktionen benutzt werden. Es muss also bezweifelt werden, ob positive Strahlen, die den Anodenstrahlen oder den radioaktiven α-Strahlen entsprechen, überhaupt durch Umsetzungen geliefert werden können, welche hinsichtlich der freiwerdenden Energie so ausserordentlich weit hinter der Energie des radioaktiven Atomzerfalls zurückbleiben, wie dies von allen gewöhnlichen chemischen Umsetzungen gilt. Sodann aber ist zu erwägen, dass immer, wenn die chemische Reaktion sich mit der grobmechanischen Veränderung der Phasengrenze gasförmig — fest verknüpft, das Auftreten geladener Teilchen infolge Zerreissung einer Doppelschicht an der Phasengrenze möglich ist. Broglie und Brizard[1]) haben diesen Gesichtspunkt in neuerer Zeit am schärfsten vertreten und darzutun versucht, dass überhaupt alle elektrischen Effekte, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit chemischen Reaktionen verbunden sind, durch solche mechanische Zerreissung von Doppelschichten zu deuten sind.

Bei hoher Temperatur liegen die Bedingungen insofern günstiger, als wir aus den Beobachtungen an Flammen schliessen können, dass auch im homogenen System in der Hitze leicht elektrische Teilchen beider Vorzeichen als Begleiter der Reaktion auftreten. Aber hier kommt in Betracht, dass der Anteil, welchen die hohe Temperatur allein besitzt, von demjenigen, welchen das chemische Geschehen hat, nicht leicht reinlich zu sondern ist. Das Studium der elektrischen Erscheinungen einer Katalyse am glühenden Metall schien indessen hier einen Ausweg zu eröffnen. Nach den Untersuchungen, die insbesondere H. A. Wilson und O. W. Richardson ausgeführt haben, muss nämlich geschlossen werden, dass die bekannten positiven Effekte bei glühenden Metallen verschwinden, sobald die Verunreinigungen entwichen sind, deren Abgabe allein diese Effekte verursacht. Nachdem eine gleichzeitig im hiesigen Institut ausgeführte Untersuchung von Klemensiewicz[2]) eine noch bestehende Lücke geschlossen hat, lassen sich die Tatsachen dieses Gebiets wohl am einfachsten durch die Vorstellung zusammenfassen, dass Stoffe, welche in einem Metall gelöst sind, gleich dem Metall selbst eine elektrische Dissoziation in positive Teile und in Elektronen erfahren. Steigert man dann durch Temperaturerhöhung den Dampfdruck des Gelösten bis zur

[1]) Compt. rend. **148**, 1457, 1596 (1909); **150**, 969 (1910).
[2]) Ann. d. Phys. [4] **36**, 796 (1911).

Überschreitung der Sättigung, so nehmen die entweichenden Anteile ihre positive Ladung in den Gasraum mit, wenn sie imstande sind, mit derselben behaftet, die Doppelschicht zu durchdringen, welche an der Phasengrenze sich befindet. Adsorbierte Stoffe schliessen sich den gelösten in ihrem Verhalten, soviel wie wir wissen, an. Sollte nun die Katalyse an einem glühenden Draht ihrem Wesen nach darin bestehen, dass die Einzelgase durch Lösung oder Adsorption mit dem Metall in Wechselwirkung treten, so wäre zu erwarten, dass man einen dauernden positiven Effekt als Begleiterscheinung der Katalyse findet. Von dem Fall der Bildung einer brennenden Haut um den Draht müsste sich die Erscheinung deutlich unterscheiden, da eine solche Flammenhaut ebenso viele positive wie negative Träger entstehen lassen muss, so dass man einen gleich starken positiven wie negativen Effekt und nicht eine positiv unipolare Erscheinung erhalten könnte.

Das dadurch nahegelegte Studium der elektrischen Erscheinungen bei der Katalyse an einem glühenden Platindraht wurde insbesondere auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gerichtet, weil die Sonderstellung des Wasserstoffs hinsichtlich der Hervorbringung elektrischer Effekte an glühenden Metallen die Auffindung der erwarteten Erscheinung hier am wahrscheinlichsten macht.

Die Untersuchung hat insofern ein positives Resultat geliefert, als sie gelehrt hat, dass während der Katalyse positive Effekte von erheblich grösserer zeitlicher Beständigkeit auftreten, als wir sie sonst unter vergleichbaren Bedingungen beobachten. Aber es zeigt sich eine Verwicklung, indem diese Effekte nicht, wie man zunächst erwarten sollte, ebenso lange wie die Katalyse selbst andauern. Der positive Effekt nimmt langsam ab, während der Fortgang der Katalyse derselbe bleibt.

Experimenteller Teil.

Alle Versuche wurden mit Knallgas, bzw. mit Mischungen der drei Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgeführt. Die Gase wurden aus Bomben entnommen, ihre Geschwindigkeit durch Strömungsmanometer ermittelt, in ihnen enthaltene Feuchtigkeit durch Chlorcalcium herausgenommen. Vor der Einführung in den Versuchsapparat wurden sie in strömendem Zustande sorgfältig gemischt, indem sie gemeinsam ein Spiralrohr und dann ein U-Rohr mit Glasperlen durchliefen. Dann traten sie in ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser, welches an seiner Mündung zu einem Schlitz von 1 mm Weite breitgequetscht war. Dieses Glasrohr war eingesetzt in den eigentlichen Versuchsapparat, der im wesentlichen aus einer Kugel von rund 200 ccm Inhalt bestand. Die durch das Rohr mit

Schlitzmündung in die Kugel geführten Gase trafen auf den Versuchsdraht, welcher gerade vor den Schlitz und längs desselben gespannt war. Der Versuchsdraht war etwa 20 mm lang, 0·13 mm dick und aus Platin.

Die Stromzuführung zum Versuchsdraht, der elektrisch geheizt wurde, geschah auf folgende Weise: An zwei entgegengesetzten Enden eines Kugeldurchmessers waren Glasröhrchen angeschmolzen und in diese starke Kupferstäbe eingesiegelt, so dass beide in einer und derselben geraden Linie sich befanden. Diese Linie war parallel zu dem breitgequetschten Schlitz, aus welchem das Versuchsgas austrat. Die Kupferdrähte setzten sich in Platindrähten von 1 mm Stärke und 10 mm Länge fort, und die freien Enden dieser Platindrähte wurden durch den dünnen Versuchsdraht verbunden, der im Sauerstoffgebläse an sie angeschweisst wurde. Das Versuchsgas, welches aus dem Schlitz austrat, ging an dem glühenden Versuchsdrahte vorbei und wurde am entgegengesetzten Ende der Kugel abgeführt. $^1/_2$ bis 1 cm hinter dem Draht traf das Gas auf die Auffangplatte von rund 15 mm Durchmesser, die mit Bernstein isoliert in die Kugel eingeführt war und mit einem Elektroskop von Elster und Geitel verbunden wurde. Das Elektroskopgehäuse war geerdet. Die Messung erfolgte in allen Fällen in der Art, dass der Glühdraht, der von isolierten Akkumulatoren geheizt wurde, samt diesen auf 480 Volt geladen und die Anzahl der Anschläge gezählt wurde, welche die Elektroskopblättchen in der Zeiteinheit erfuhren. Die Elektroskopblättchen schlugen an die geerdeten Gehäusebacken, sobald ihre Ladung 250 Volt erreichte. Die dazu erforderliche Elektrizitätsmenge ist offenbar rund $3 \cdot 10^{-10} . C$ Coulomb, wenn C die Kapazität im Zentimeter bedeutet. Die Kapazität geht nicht über wenige Zentimeter hinaus, so dass der einzelne Anschlag der Aufsammlung eine Elektrizitätsmenge von der Grössenordnung 10^{-9} Coulomb gleich gesetzt werden darf. Die Effekte wurden nur so weit verfolgt, bis sie auf zwei Anschläge pro Minute abgeklungen waren. Zwischen diesem kleinsten Werte und grössten Werten, die etwa 100 Anschlägen pro Minute entsprachen, sind die im folgenden berichteten Beobachtungen gelegen. Es wurden also Ströme beobachtet, welche von der Grössenordnung 10^{-9} bis 10^{-11} Amp. waren. Welchen Abstand die beobachteten Ströme vom Sättigungsstrom hatten, wurde mit Genauigkeit nicht ermittelt, aber es wurde festgestellt, dass jedenfalls mit vermehrter Ladung des Glühdrahts eine erhebliche Vermehrung des beobachteten Effekts nicht eintrat.

Zu allen Versuchen wurde dieselbe Sorte Platindraht von W. C. Heraeus in Hanau ohne besondere Vorbehandlung benutzt. Es ist bekannt, dass frischer Draht sich anders verhält als mit Salpetersäure ge-

reinigter und lange Zeit geglühter Draht. Aber da es sich hier nur um Vergleichsversuche handelt, und die Beobachtung ergab, dass die benutzte Platindrahtsorte ohne Vorbehandlung, von kleinen anfänglichen Unterschieden abgesehen, nach einer halben Stunde unter gleichen Verhältnissen immer das Gleiche ergab, so konnte von einer Vorbehandlung abgesehen werden. Alle Versuche wurden in dem Temperaturgebiet von 800—850° ausgeführt. Diese Temperatur wurde mit dem Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum gemessen und durch Regelung des Heizstroms konstant gehalten. Übrigens war die Kapazität der Akkumulatoren, welche den Strom lieferten, so gross, dass eine solche Regulierung der Stromstärke nur selten nötig war. Die Temperaturen, welche gemessen wurden und im folgenden angegeben sind, haben eine Korrektur für die Abweichung des Platins vom schwarzen Körper nicht erfahren, sie stellen vielmehr die unmittelbar beobachteten schwarzen Werte dar. Die Schwärze eines lange Zeit geglühten Drahts ist etwas grösser als die eines frischen Drahts. Bei gleichem gemessenen Werte sind also die wahren Temperaturen etwas tiefer, wenn der benutzte Draht alt, als wenn er neu war, aber diese Unterschiede üben ihrer Geringfügigkeit wegen keinen in Betracht kommenden Einfluss auf das Resultat aus. Vor Beginn der hier mitgeteilten Versuche wurden andere bei wesentlich geringerer Temperatur ausgeführt. Dabei waren die Effekte viel kleiner, und die Zeiten, während deren der Draht sich beim Wechsel der Gasart auf einen neuen Zustand einstellte, für die Beobachtung von sehr unbequemer Länge.

Versuche über den positiven Effekt mit Einzelgasen.

Zunächst seien einige Versuche mit Luft mitgeteilt, die mit Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet war. Die Tabelle 1 gibt die Anschläge pro Minute bei einer positiven Ladung des Glühdrahts auf 480 Volt, die wie immer durch eine Hochspannungsbatterie bewirkt wurde. Beim Vergleiche des ersten Versuchs mit dem zweiten sieht man, dass nach 30 Minuten der positive Effekt bei 850° bereits sehr stark abgeklungen ist, und dass er sich binnen 180 Minuten auf den Grenzwert von 2 Anschlägen pro Minute verkleinert, bei dem die Versuche abgebrochen wurden, während er bei der 40° niedrigern Temperatur nach der gleichen Zeit noch die doppelte Stärke besitzt. Aus dem dritten Versuch erkennt man, dass bei abnehmender Geschwindigkeit des Luftstroms der Effekt auch langsamer abnimmt. Dieses Resultat scheint darauf hinzudeuten, dass sich beim Vorbeistreichen der Gase am Drahte der Volumeinheit des Gases unter sonst gleichen Verhältnissen

ein gleicher Betrag von Ionen beimengt. Wenn sich an der Oberfläche des Metalls ein stationärer Zustand herausbildet, so muss ein ähnliches Verhalten erwartet werden, sofern die angelegte elektromotorische Kraft weit davon entfernt ist, den Zustand der Sättigung des Stroms für diese der Oberfläche nahe Schicht hervorzubringen. Hier, wo wir dem Sättigungsstrom jedenfalls nahe sind, ist die Erscheinung sehr auffallend.

Jeder Versuch wurde mit einem neuen Draht ausgeführt.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
	Gasgeschwindigkeit		
	30 Ltr./Std. Drahttemp. 810° Anschläge	30 Ltr./Std. Drahttemp. 850° Anschläge	15 Ltr./Std. Drahttemp. 850° Anschläge
0	—	—	—
30	55	20	40
60	24	6	21
90	14	5	15
120	9	4	12
150	5	2·5	11
180	4	2	9
210	3	—	5
240	2·5	—	4
255	2	—	—
270	—	—	3·5
300	—	—	3
330	—	—	2·5
360	—	—	2

In der Tabelle 2 sei das Ergebnis einiger Versuche mitgeteilt, bei denen frische Stücke des immer benutzten Platindrahts bei 480 Volt positiver Ladung desselben und bei verschiedener Temperatur in Wasserstoff untersucht wurden.

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	Versuch 1	Versuch 2
	Gasgeschwindigkeit	
	15 Ltr./Std. Drahttemp. 810° Anschläge	15 Ltr./Std. Drahttemp. 850° Anschläge
0	—	—
10	48	—
15	35	24
30	22	7
45	13	—
60	10	4
90	6·5	2
120	3·5	—
150	2	—

Aus diesen Beobachtungen lernen wir, dass das Abklingen des positiven Effekts in Wasserstoff noch rascher wie in Luft vor sich geht.

Wiederbelebung.

Ein Draht, der in Luft abgeklungen ist, gibt einen neuen positiven Effekt in Wasserstoff bei gleicher Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Lässt man diesen abklingen und ersetzt dann den Wasserstoff bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen durch Luft, so belebt sich der Effekt von neuem, bleibt aber dabei etwas hinter der Stärke zurück, die er ursprünglich in Luft zeigte. So kann man abwechselnd in dem einen Gase abklingen lassen und im andern wieder beleben, aber indem man dies öfters wiederholt, erweist sich die Wiederbelebung immer unvollkommener, und der Draht geht allmählich seiner Abgabefähigkeit für positive Ladungen mehr und mehr verlustig. Gleichzeitig wird der Draht spröde und brüchig. Sicherlich besteht ein Zusammenhang zwischen dieser mechanischen Veränderung und der des elektrischen Verhaltens. Doch vermag ich darüber nichts Aufklärendes mitzuteilen.

Die Tabelle 3 erläutert das Verhalten. Zunächst ist die Zeit angegeben, welche vom Beginn des Glühens in der neuen Gasart bis zur Ermittlung der minutlichen Anschläge verfloss, die rechts daneben stehen. In den numerierten Spalten 1—8 beziehen sich dann die eingeklammerten Zahlen auf die Anzahl der Anschläge in Wasserstoff, die nicht eingeklammerten auf die Anzahl der Anschläge in Luft, wobei die Temperatur 810°, die Geschwindigkeit 30 Liter pro Stunde, und die angelegte Spannung wie immer 480 Volt betrug. Bei den Versuchen der Spalte 8 und 9 wurde die Temperatur auf 850° erhöht. Die Zahlen sind so zu verstehen, dass erst die Werte der zweiten Spalte von oben nach unten gemessen, dann in derselben Weise die der dritten Spalte festgestellt wurden und so weiter. Vor der Durchführung dieser Versuchsreihe war der Draht in Luft auf neun Anschläge pro Minute abgeklungen. Während der tabellarisch angegebenen Messungen wurde er nicht gewechselt.

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	1 (H_2) 810°	2 Luft 810°	3 (H_2) 810°	4 Luft 810°	5 (H_2) 810°	6 Luft 810°	7 (H_2) 850°	8 Luft 850°
1	(75)	65	(15)	40	(9)	30	(15)	—
3	(40)	—	—	—	—	—	—	20
5	(20)	19	(11)	11	—	11	(12)	7
11	—	15	(10)	10	(6)	7	(6)	4·5
16	—	11	(9)	9	(4·5)	—	—	4
21	—	9	—	—	(3·0)	—	—	3
31	—	—	—	—	—	—	—	—

Ein zweites Beispiel sei hinzugefügt, bei welchem derselbe Draht verwendet wurde, der im Versuche 1 Tabelle 1 bis auf zwei minutliche Anschläge abgeklungen war. Er wurde bei 810° mit einer Geschwindigkeit von 30 Litern zunächst in Wasserstoff, dann in Luft untersucht und ergab die Zahlen, welche analog der Tabelle 3 in Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

Zeit in Minuten	2 (H_2) 810°	3 Luft 810°	4 (H_2) 810°	5 Luft 810°
1	(60)	31	(7)	25
6	(19)	8	(4)	—
11	(12)	6·5	(2)	4
16	(7)	5	(1·5)	—
21	(5·5)	3	(1)	3
26	(5)	—	—	2
31	(4)	2·5	(1)	—
41	—	2·0	—	—

Wenn wir die mitgeteilten Ergebnisse über die Wiederbelebung der Abgabe positiver Elektrizität durch den Wechsel der Gasart von Wasserstoff zu Luft und umgekehrt ins Auge fassen und uns nun denken, dass dieser Wechsel in immer kürzern Zeiträumen erfolgt, die schliesslich winzig klein werden, so werden wir erwarten dürfen, an Stelle einzelner aufeinander folgender Wiederbelebungen eine allgemeine Verlangsamung des Abklingens zu beobachten. Fassen wir nun den Vorgang der Katalyse, bei der Wasserstoff und Luft gleichzeitig auf den Draht einwirken, als eine in verschwindend kurzen Zeiten alternierende Einwirkung von Luft und von Wasserstoff auf den Draht auf, so dürfen wir danach voraussehen, dass der positive Effekt während der Katalyse langsamer abklingen wird. Das ist in der Tat das Ergebnis, welches die im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuche ergeben haben.

Versuche über den positiven Effekt mit Knallgas.

Bei diesen Versuchen wurde in den Luftstrom Wasserstoff eingeführt, dessen Geschwindigkeit mit Hilfe eines Strömungsmanometers mit enger Kapillare und grosser Empfindlichkeit dauernd kontrolliert werden konnte.

Es seien zunächst in Tabelle 5 Versuche mitgeteilt, bei welchen der Luft Zusätze von 1, 2 und 5 % Wasserstoff gegeben wurden. Die Geschwindigkeit des Luftstroms betrug in allen Fällen 30 Liter pro Stunde, die Drahttemperatur 810° und die angelegte Spannung am

Draht wie früher 480 Volt. Die einzelnen Versuche sind jeweils mit einem neuen Drahte ausgeführt. Ihre zeitliche Ausdehnung war so erheblich, dass sie nicht vollständig ohne Unterbrechung durchgeführt werden konnten. Jedesmal nach der Unterbrechung zeigt sich vorübergehend eine etwas stärkere Abgabe positiver Elektrizität bei sonst gleichen Verhältnissen. Die Unterbrechung erfolgte in demselben wasserstoffhaltigen Gas, in welchem der Versuch zuvor ausgeführt worden war, und das Glühen wurde erst nach der Einführung desselben Gases wieder begonnen. Zwischen hinein ruhte der Draht bei gewöhnlicher Temperatur entweder ebenfalls in derselben Gasmischung oder in Luft, ohne dass dies einen Unterschied bedingte. Die Erholung des positiven Effekts durch diese Ruhepause war bei 1 % Wasserstoff und bei 2 % von kürzerer Dauer als bei 5 %. Aber auch im letztgenannten Falle war stets eine halbe Stunde nach der Wiederaufnahme des Versuchs die Anzahl der Anschläge wieder dieselbe wie vor der Unterbrechung. Bei der Zusammenstellung in Tabelle 5 sind die Zeiten vom Momente der Unterbrechung bis zu dem Augenblicke, in welchem nach der Unterbrechung die frühere Zahl der minutlichen Anschläge wieder erreicht war, nicht mitgerechnet, und die Tatsache der Unterbrechung ist lediglich dadurch zur Anschauung gebracht, dass unter die Zahl der Ausschläge, bei welcher sie stattfand, ein Strich gesetzt ist.

Tabelle 5.

Zeit in Minuten	1 % H_2	2 % H_2	5 % H_2	Zeit in Minuten	1 % H_2	2 % H_2	5 % H_2
0	—	—	—	330	3·5	4	5·5
30	56	60	50	360	3	4	5
60	24	24	24	390	2·5	3·5	4·5
90	14	14	15	420	2	3	4
120	12	12	12	450	—	3	4
150	9	9	10	480	—	2·5	3·5
180	7·5	8	8·5	490	—	2·0	3·5
210	6	6	7·5	510	—	—	—
240	4·5	5·5	7	540	—	—	3
270	4	5	—	570	—	—	2·5
300	3·5	4·5	6	600	—	—	2

Das Abklingen während der beiden ersten Stunden wird, wie man sieht, durch die Änderung des Wasserstoffgehalts von 1 auf 5 % nicht beeinflusst. Auch sieht man durch den Vergleich mit Versuch 1 der Tabelle 1, dass sich während dieser Zeit die Mischung mit 5 % Wasserstoff nicht merklich anders verhält als reine Luft. Man wird also an-

nehmen dürfen, dass das, was man bei 30 Liter Gasgeschwindigkeit und bei 810° während der ersten zwei Stunden beobachtet, wesentlich von der frischen Beschaffenheit des Drahts bedingt ist. Nach Ablauf der ersten zwei Stunden aber sieht man, dass der Draht in der Luft rasch abklingt, dass der positive Effekt in Wasserstoff (Tabelle 2) bereits so gut wie vollständig verschwunden ist, dass aber in den Mischungen der Tabelle 5 eine mit steigendem Knallgasgehalte deutlich wachsende Dauer des Effekts zur Erscheinung gelangt. Schon 1 % Wasserstoff bringt mit sich, dass das Abklingen auf den gewählten Endwert von zwei Schwingungen pro Minute fast doppelt soviel Zeit beansprucht wie in Luft.

Die voranstehenden Resultate entsprechen dem, was wir nach den Betrachtungen am Schlusse des vorangehenden Abschnitts erwarten konnten, wenn wir die Katalyse als eine ausserordentlich rasche Folge von Sauerstoff- und Wasserstoffwirkungen ansehen. Dieser Gesichtspunkt erfährt noch eine Erweiterung durch die Betrachtung des Verhaltens, welches ein in Luft abgeklungener Draht in einer Gasmischung aufweist, welche 1 % Wasserstoff enthält. Zur Erläuterung sei ein Versuch angeführt, bei welchem derselbe Draht verwendet wurde, der in Tabelle 1 zu Versuch 3 gedient hatte. Die Beobachtungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Zeit in Minuten	Anschläge	Zeit in Minuten	Anschläge
0	—	121	4·5
1	20	151	4
6	10	181	3·5
16	9	211	3·5
31	8	241	3
61	7·5	271	2·5
91	6	301	2

Wenn man die Zahlen der Tabelle 6 mit denjenigen vergleicht, welche in Tabelle 5 für dieselbe Mischung mit 1 % Wasserstoff, die gleiche Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit angegeben sind, so bemerkt man, dass sich der abgeklungene Draht, der für den Versuch der Tabelle 6 verwendet wurde, fast ganz genau so verhält wie der frische Draht in Tabelle 5, wenn man bei dem letztern die beiden ersten Stunden ausser acht lässt. Wir haben schon zuvor gesehen, dass das Verhalten eines frischen Drahts während der beiden ersten Stunden nicht von der Gegenwart des Wasserstoffs in der Luft beeinflusst wird. Nehmen wir noch hinzu, dass ein Draht in reinem Wasser-

stoff binnen zwei Stunden vollständig abklingt, so erweckt das Ergebnis des Versuchs der Tabelle 6, das oft wieder erzielt worden ist, den Eindruck, dass die Abgabefähigkeit, welche der Draht während der Katalyse für positive Ladungen besitzt, sicherlich nicht mit der einfachen gleichzeitigen Gegenwart von Sauerstoff, bzw. Luft und Wasserstoff zu erklären ist, sondern für die besondere Wechselwirkung zwischen ihnen und dem Metall, die wir Katalyse nennen, kennzeichnend ist. Bei diesem Sachverhalt musste es um so auffallender erscheinen, dass die Abgabefähigkeit für die positiven Ladungen während der Katalyse den stetigen Rückgang mit der Zeit aufweist, den wir aus den Zahlen entnehmen.

Infolgedessen schien es rätlich, nachzusehen, ob nicht etwa die Wasserbildung ebenfalls mit der Zeit geringer wurde. Es sind zahlreiche Versuche gemacht worden, bei denen der Apparat so warm gehalten wurde, dass alles gebildete Wasser in vorgelegte Chlorcalciumröhren geführt und dort zur Wägung gebracht werden konnte. Dabei wurden einerseits ohne angelegte Hochspannung am Draht bei konstanter Temperatur von Zeit zu Zeit die gewogenen Chlorcalciumröhren vorgelegt, und zwar jeweils immer für 30 Minuten, um festzustellen, ob die Wassermenge sich bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit der mit 1 % Wasserstoff versetzten Luft änderte. Anderseits wurden auch Versuche gemacht, bei welchen zugleich der positive Effekt gemessen wurde. Als Beispiele seien zwei solche Versuchsgruppen angeführt. Die erste lehrt, dass die Wasserbildung während einer Zeit konstant bleibt, in der nach der Aussage der voranstehenden Tabellen der Effekt abklingt, die zweite zeigt die Konstanz der Wasserbildung neben der Abnahme des Effekts unmittelbar.

1. Gruppe: Milligramm Wasser gefunden binnen 30 Minuten.

zu Anfang:	50·3	
nach 3 Stunden:	56·2	
am nächsten Tag:	51·7	56·0
1 Tag später:	56·7	57·7

2. Gruppe: Milligramm Wasser gefunden binnen 30 Minuten und gleichzeitig beobachtete Zahl der Anschläge.

H_2O mg	51·5	50·8	53·6	55·8
Anschläge pro Minute	50	17	8	3

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass dieses Verhalten, wenn es auf der einen Seite das Verständnis des Zusammenhangs von Effekt und Katalyse schwierig macht, auf der andern Seite einen Einwand entkräftet, den man machen könnte. Es liesse sich nämlich vermuten,

dass um den glühenden Draht herum eine dünne brennende Schicht liegt, und dass die positiven Ladungen, welche man findet, nur von dieser Flamme sich herschreiben. Aber eine solche Flamme würde, wenn sie einmal auftritt, bei konstanten Temperatur- und Strömungsverhältnissen dauernd bestehen bleiben, falls sie nicht durch einen Zufall etwa plötzlich erlöschen würde. Ein stundenlanges Abklingen derselben wäre ihrer Natur nach nicht zu verstehen. Es lassen sich noch andere Gründe gegen diese Vorstellung anführen. Wir werden weiterhin bei den negativen Effekten sehen, dass die Erscheinung, die wir hier beschreiben, einen ausgeprägt positiv unipolaren Charakter hat, während die Bildung von Ionen durch Flammen naturgemäss gleichviel positive und negative Träger hervorbringt, so dass eine Polarität nur durch die ungleiche Beweglichkeit der Teilchen im elektrischen Felde zustande kommen kann. Da aber die negativen bei höhern Temperaturen sehr viel beweglicher und bei tiefen Temperaturen zum wenigsten nicht merklich langsamer sind als die positiven, so könnte das beobachtete stark unipolare Verhalten als Folge einer Flammenbildung nicht erklärt werden.

Je wasserstoffreicher man das Gas wählt, um so geringer ist naturgemäss die Stromstärke, deren es bedarf, um den Versuchsdraht auf der stets benutzten Temperatur von 810, bzw. 850° zu halten. Geht man mit dem Wasserstoffgehalt bis in die Nähe von 10 %, so reicht die Katalyse aus, um ohne Strom die Temperatur von 850° bei entsprechender Geschwindigkeit des Gasstroms zu erhalten. Eine Flamme tritt auch dann nicht auf, wie sich aus dem Umstande ergibt, dass der Effekt positiv unipolar bleibt. Wenn man zur Einleitung des Vorgangs den Draht zunächst mit dem elektrischen Strome heizt, so entsteht in der knallgasreichen Mischung eine Flamme. Aber sie erlischt, wenn man den Heizstrom abschaltet. In diesen knallgasreichen Gasströmen belebt sich ein in Luft abgeklungener Draht ausserordentlich stark, und es lassen sich Effekte schon an der Schwelle im Dunkeln sichtbarer Glut beobachten, also bei einer Temperatur von etwa 600°. Die folgende Tabelle kennzeichnet das Verhalten eines neuen Stücks Platindraht in einem Strome von 15 Liter Luft und 1·6 Liter Wasserstoff pro Stunde. Die Temperatur des Drahts war in diesem Strome ohne Heizung 850°. Der ganze Apparat musste durch eine Heizflamme warm gehalten werden, damit sich in ihm kein Wasser kondensierte. Wir führen bei diesem Versuche die Werte einschliesslich derer mit an, welche unmittelbar nach Versuchsunterbrechungen gefunden wurden. Man kann aus diesen nach den Unterbrechungen gefundenen Werten ersehen, wie

hier in den knallgasreichen Mischungen jedes Abkühlen des Drahts eine viel bedeutendere Wiederbelebung desselben mit sich bringt als in knallgasarmem Gas. Naturgemäss konnte hier die Erkaltung nicht in der Weise vorgenommen werden, dass man den Gasstrom abstellte, denn in diesem Falle trat Explosion ein. Man musste vielmehr entweder den Wasserstoffstrom abstellen und in Luft erkalten lassen oder den Luftstrom abstellen und im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Das letztere war einigermassen gewagt, weil man dabei zunächst das Gebiet immer stärker explosibler Mischungen durchschritt, so dass sehr leicht Explosion eintrat. Immerhin gelang es einige Male, und es zeigte sich dabei, dass es für die spätere Wiederbelebung keinen Unterschied ausmachte, ob man auf die eine oder andere Weise verfuhr. Um die Versuchsangaben ohne weiteres mit den frühern vergleichen zu können, ist die Zeit zunächst in der Weise angegeben, dass die Wiederbelebungsperioden nicht berücksichtigt sind. Daneben aber sind diese besonders gezählt.

Tabelle 7.

Wiederbelebungszeit nach dem Abkühlen				Wiederbelebungszeit nach dem Abkühlen			
Zeit in Minuten		Anschläge		Zeit in Minuten		Anschläge	
0		—		375		5·5	
30		55		405		5	
60		21		435		4·5	
90		16		465		4	
120		12		Unterbrechung			
135		12		0		—	
Unterbrechung				15		20	
0			65	30		12	
15			30	60		5	
30			14	(465)	75	(4)	4
45			13	480		3·5	
(135)	75	(12)	12	510		3·5	
165		10		540		3·5	
195		9		Unterbrechung			
225		9		0		—	
255		9		5		20	
Unterbrechung				30		12	
0			—	60		4	
5			55	(550)	75	(3·5)	3·5
30			16	555		3	
(255)	60	(9)	9	585		3	
(255)		(9)		615		3	
285		8		645		2·5	
315		6		675		2·5	
345		6		705		2·5	

Zeit in Minuten	Anschläge		Zeit in Minuten	Anschläge	
735	2·5		885	2	
765	2·5		915	2	
795	2·5		Unterbrechung		
Unterbrechung			0	—	
1		25	10		8
5		8	30		5
30		4	(915) 60	(2)	2
(795) 60	(2·5)	2·5	945	2	
825	2·5		975	2	
855	2				

Ein weiterer Versuch wurde unternommen mit einem Draht, dessen Effekt zwei Stunden lang in Luft abgeklungen war. Temperatur und Gasgeschwindigkeit waren dieselben wie bei dem Versuch der Tabelle 7. Die Wiederbelebung und der weitere Verlauf der Effekte waren folgende.

Tabelle 8.

Zeit in Minuten	Anschläge	Zeit in Minuten	Anschläge
0	—	300	3·5
1	60	330	3·5
10	40	0	—
30	20	5	15
60	11	15	5
90	8	30	4·5
120	6	(330) 60	(3·5) 3·5
150	5·5	360	3·5
180	5	390	3
210	4·5	420	3
240	4	450	3
270	4	480	3

Die Wiederbelebung ist auch in diesem Falle sehr deutlich zu erkennen. Das Abklingen erfolgt bei einem alten Draht mit derselben Langsamkeit wie bei einem neuen, wenn man ihn mit dem Versuch der Tabelle 7 vergleicht und bei letzterm die ersten zwei Stunden ausser acht lässt.

Schliesslich soll noch ein Versuch angegeben werden, der mit demselben bei dem Versuch 3 der Tabelle 1 und dem Versuch der Tabelle 6 verwendeten Drahte ausgeführt wurde. Nachdem also der Draht einmal in Luft, nachher in einer Mischung von 1% Wasserstoff abgeklungen war, wurde er in der knallgasreichen Mischung weiter geglüht. Ein Unterschied zwischen diesem Versuch und demjenigen der Tabellen 7 und 8 war der, dass die Geschwindigkeit, um bei denselben Bedingungen wie in den Versuchen der Tabelle 1 (Versuch 3)

und Tabelle 6 zu bleiben, auf 30 Liter pro Stunde erhöht wurde. Demzufolge durften nur 2·35 Liter pro Stunde Wasserstoff zugespeist werden, um denselben Zustand des Drahts zu erzielen. Denn bei der grössern Gasgeschwindigkeit gelangt mehr Gas in der Zeiteinheit an den Draht, und die vermehrte Reaktionswärme bringt denselben bei gleichem Knallgasgehalte auf höhere Temperatur. Der Verlauf der Effekte war folgender:

Tabelle 9.

Zeit in Minuten	Anschläge	Zeit in Minuten	Anschläge
0	—	120	7
1	65	150	7
10	40	180	6
30	18	210	5·5
60	10	240	5
90	7		

Aus den voranstehenden Versuchen ist ersichtlich, dass die Dauer der positiven Effekte immer grösser wurde, wenn die Gaszusammensetzung sich der theoretischen Mischung von 29·5 % Wasserstoff und 70·5 % Luft näherte. Indessen liess sich bei gewöhnlichem Drucke der Knallgasgehalt des Gasstroms nicht weiter hinauftreiben, solange man daran festhielt, Mischungen von Luft und Wasserstoff zu verwenden. Um über diese Lücke hinwegzukommen, wurden Versuche gemacht, bei welchen Knallgas durch Elektrolyse von Natronlauge bereitet und mit Stickstoff verdünnt wurde. Durch passende Wahl der Stromstärke, mit welcher die Natronlauge zwischen Elektroden zersetzt wurde, liess sich leicht erreichen, dass der Stickstoffstrom eine Beimengung von zwei Volumprozenten Knallgas erhielt. Zum Vergleiche war jetzt das Verhalten des Metalls in Stickstoff heranzuziehen, welches unter gleichen Bedingungen (30 Liter pro Stunde, Temperatur 850°) bestimmt die Zahlen ergab, welche mit denen des Knallgasstickstoffversuchs in der folgenden Tabelle vereinigt sind.

Tabelle 10.

Zeit in Minuten	Stickstoff mit 2 % Knallgas Anschläge	Stickstoff Anschläge	Zeit in Minuten	Stickstoff mit 2 % Knallgas Anschläge	Stickstoff Anschläge
0	—	—	240	12	—
30	70	40	270	10	—
60	42	14	300	8	—
90	38	7	330	7	—
120	28	5	360	5·5	—
150	24	4	390	3·5	—
180	20	3	420	2·5	—
210	15	2	435	2	—

Man sieht, dass sich Stickstoff hinsichtlich der Abklingung nicht wesentlich von Luft unterscheidet, und dass das Gemenge von Stickstoff mit 2% Knallgas in seinem Verhalten etwa in der Mitte liegt zwischen den Versuchen mit 1% Wasserstoff und mit 2% Wasserstoff, wie dies seinem Knallgasgehalte entspricht. Es kommt also nicht auf den Überschuss des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs, sondern nur auf die Dichtigkeit des Knallgases an, und die Dauer der Effekte wird um so grösser, je grösser der Partialdruck des Knallgases bei sonst gleichen Bedingungen ist. Unter diesen Umständen lässt sich aber offenbar über die Mischung mit rund 10% Wasserstoff, welche in Versuch Tabelle 7 benutzt wurde, nicht wesentlich hinauskommen, wenn man nicht eine höhere Temperatur zulassen will, bei welcher dann durch die Bildung einer Flamme das Grundphänomen überdeckt wird. Somit blieb nur noch übrig, das Verhalten von Wasserstoff zu untersuchen, welchem in derselben Weise kleine Mengen Luft beigemengt werden, wie bei den früher beschriebenen Versuchen kleine Mengen von Wasserstoff zur Luft zugesetzt worden waren. Die folgende Tabelle 11 bringt Resultate mit Benutzung von Wasserstoff mit 1% Luft bei einer Stundengeschwindigkeit von 15 Liter und einer Temperatur von 810°. Zum Vergleiche sind aus Tabelle 2 noch einmal die Zahlen daneben gestellt, welche für reinen Wasserstoff bei gleicher Gasgeschwindigkeit und gleicher Drahttemperatur erhalten wurden.

Tabelle 11.

Zeit in Minuten	Wasserstoff mit 1% Luft Anschläge	Wasserstoff Anschläge	Zeit in Minuten	Wasserstoff mit 1% Luft Anschläge	Wasserstoff Anschläge
0	—	—	150	6	2
10	80	48	180	4·5	—
15	66	35	210	4	—
30	45	22	240	3·5	—
60	18	10	270	3	—
90	12	6·5	300	2·5	—
120	8	3·5	330	2	—

Wie man sieht, verzögert 1% Luft in Wasserstoff das in reinem Wasserstoff beobachtete Abklingen der positiven Effekte erheblich. Quantitativ ist der Effekt hier auf der „Wasserstoffseite" sogar noch ausgeprägter als auf der „Luftseite". Denn der grosse Unterschied, den Tabelle 11 zum Ausdruck bringt, wird durch 1% Luft, d. h. nur 0·2% O_2, oder anders ausgedrückt, 0·3% Knallgas veranlasst.

Zu den vorstehenden Versuchen sei schliesslich zusammenfassend bemerkt, dass sie aus einer sehr grossen Anzahl gleichartiger heraus-

gegriffen worden sind. Jede einzelne Reihe stellt auch, wenn sie nur einen Versuch wiedergibt, doch in Wahrheit das Ergebnis sehr zahlreicher übereinstimmender Versuche dar.

Überblickt man das vorstehende Material, so bleibt indessen ein wesentlicher Einwand möglich. Es ist nämlich durch die mitgeteilten Versuche nicht ausgemacht, dass wirklich der Vorgang der Katalyse für die Sache bedeutsam ist. Man könnte vielmehr, ohne mit den bisher mitgeteilten Tatsachen in Widerspruch zu geraten, behaupten, dass die Wiederbelebung beim Wechsel der Gasart unabhängig ist von der zufälligen Wahl des Sauerstoffs und Wasserstoffs, und dass auch zwei Gase, welche nicht miteinander reagieren, wenn sie sich in ähnlicher Weise in ihrer Einwirkung auf den Draht folgen, eine Kette von Wiederbelebungen und bei gleichzeitiger Einwirkung ein verzögertes Abklingen des positiven Effekts hervorrufen. Man könnte also z. B. vom Sauerstoff und Stickstoff oder vom Wasserstoff und Stickstoff ein gleiches Verhalten erwarten wie vom Wasserstoff und Sauerstoff. Hinsichtlich des Sauerstoffs und Stickstoffs wird diese Möglichkeit freilich schon nach den mitgeteilten Zahlen nicht einleuchten, da zwischen Luft und Stickstoff ein merklicher Unterschied sich nicht gezeigt hat, während in Luft ein viel dauernderer positiver Effekt bestehen müsste, wenn der Stickstoff sich gegenüber dem Sauerstoff nach dieser Richtung ebenso verhielte wie der Wasserstoff. Nun ist zu berichten, dass der Stickstoff, der in Tabelle 10 in seinem Verhalten gekennzeichnet wurde, aus einer Bombe entnommen wurde und etwas Sauerstoff enthielt. Aber wenn man statt dessen einen ganz reinen Stickstoff anwendet, indem man das Bombengas zuerst über glühendes Kupfer leitet, so erhält man dieselben Zahlen. Der in Tabelle 12 wiedergegebene Versuch widerlegt in sehr nachdrücklicher Art die Vermutung, dass Wasserstoff und Stickstoff sich ebenso verhalten wie Wasserstoff und Sauerstoff. Wir sehen nämlich aus diesem Versuche, dass ein Draht, welcher in Stickstoff abgeklungen ist, allerdings nunmehr in Wasserstoff sich wirksam zeigt, und zwar überraschenderweise nicht gar so viel schwächer als ein frischer Draht. Aber nachdem der in Stickstoff abgeklungene Draht auch bei der folgenden Wasserstoffbehandlung bis auf zwei Anschläge in der Minute heruntergegangen ist, wirkt eine erneute Stickstoffbehandlung nicht mehr wiederbelebend. Schliesst man an diese zweite Stickstoffbehandlung eine zweite Wasserstoffbehandlung an, so sieht man, dass der abgeklungene Draht abgeklungen bleibt, und wenn man nun eine dritte Stickstoffbehandlung und danach eine dritte Wasserstoffbehandlung und schliesslich eine Behandlung mit Stickstoff-Wasserstoffmischung vornimmt, so tritt eine

Wiederbelebung bei dieser ganzen Operationsfolge nicht mehr ein. In diesem Resultate wird man den Beweis dafür erkennen, dass weder der Sauerstoff, noch der Wasserstoff durch den indifferenten Stickstoff vertreten werden können, ohne dass die kennzeichnende Besonderheit hinsichtlich der Abgabe positiv geladener Teilchen verschwindet.

Tabelle 12.

Der auf 480 Volt positiv geladene Draht wurde in Stickstoff geglüht, wie in der Tabelle 10 angegeben, bis der Effekt auf zwei Anschläge abgeklungen war, und unter denselben Bedingungen in Wasserstoff weiter geglüht.

Zeit in Minuten	Anschläge
0	—
3	50
30	12
60	5·5
90	3
120	2
In Stickstoff weiter geglüht.	
1	1
15	1 in 2 Min.
Wasserstoff.	
1	1·5
10	1
15	1

Zeit in Minuten	Anschläge
Stickstoff.	
0	—
5	1 in 2 Min.
10	1 in 2·5 Min.
Wasserstoff.	
10	1 in 1·5 Min.
Stickstoff-Wasserstoffmischung.	
10	1 in 2 Min.
15	1 in 3 Min.

Über die negativen Effekte.

Die negativen Effekte wurden nicht in gleicher Weise wie die positiven einer eingehenden Untersuchung in Rücksicht auf ihre Änderung mit der Zeit unterzogen, die Versuche, welche darüber gemacht wurden, galten vielmehr in erster Linie der Frage, in wie weit die Effekte, die in den frühern Abschnitten dieser Arbeit berichtet sind, unipolaren Charakter tragen. Hier wurde zunächst ermittelt, dass bei 850° in einem Strome von 30 Liter Stundengeschwindigkeit, bei Verwendung von Luft oder Stickstoff mittels der früher für die Messung der positiven Effekte benutzten Anordnung ein Effekt nicht zu messen war, weil bei negativer Ladung des glühenden Drahts auf 480 Volt Anschläge der Elektroskopblättchen überhaupt nicht erfolgten, und selbst Bewegungen derselben nicht beobachtbar waren. Um die negativen Effekte unter diesen Verhältnissen messbar zu machen, musste eine Divergenz der Elektroskopblättchen durch positive Ladung (mittels der Zambonischen Säule) erzeugt und das Zusammenfallen pro Minute an

der Skala des Elektroskops verfolgt werden. Der minutliche Ladungsverlust des Elektroskops betrug dann bei Benutzung von Luft unter den angegebenen Verhältnissen einen Skalenteilstrich (entsprechend rund 6 Volt). In Stickstoff war er noch dreimal kleiner. In einem Gemische von 90% Luft und 10% Wasserstoff war der Ladungsverlust etwas grösser — 2—3 Teilstriche in der Minute — aber verglichen mit den positiven Effekten, welche früher geschildert worden sind, noch immer so klein, dass die Unipolarität eine nahezu vollständige genannt werden muss. Die Temperatur war dabei wie in allen Versuchen über die negativen Effekte 850°, und die Geschwindigkeit 15, bzw. 30 Liter in der Stunde. Ein wesentlich anderes Bild ergab sich bei Verwendung von Wasserstoff und von wasserstoffreichen Gasmischungen. Dass an frischen Drähten, wie sie bei diesen Versuchen über die negativen Effekte stets verwendet wurden, der Einfluss des Wasserstoffs ein sehr grosser ist, wissen wir aus den Untersuchungen von Wilson, welcher das Abklingen derselben und die Abhängigkeit von der Vorbehandlung festgestellt hat. Auf die Erörterung, welche Wilson[1]) und Richardson[2]) der Ursache gewidmet haben, welche der besonders starken Abgabe negativer Elektrizität im Wasserstoff zugrunde liegt, kann im einzelnen hier nicht eingegangen werden. Bemerkt sei, dass im wesentlichen durch die Vorstellung der Bildung einer Platin-Wasserstoffverbindung den Erscheinungen Rechnung getragen wird. Unter den Bedingungen, welche hier immer inne gehalten wurden (neuer Platindraht 850°, 30 Liter pro Stunde), war bei 480 Volt negativer Ladung des glühenden Drahts der Effekt in reinem Wasserstoff so stark, dass die Anschläge nicht mehr gezählt werden konnten. Ja, es war überhaupt nicht möglich, die Elektroskopblättchen von den geerdeten Backen des Elektroskops zu trennen, sondern es floss ein kontinuierlicher Strom negativer Elektrizität durch sie zur Erde ab. Durch Zusatz von Luft zum Wasserstoff wurde die Stärke der negativen Effekte vermindert. Bei einem Zusatz von 10% betrugen die Anschläge 120, bei einem Zusatz von 20% etwa 30 und bei einem Zusatz von 30% Luft nur noch zwei Schwingungen in der Minute. Hält man damit das Ergebnis der Versuche zusammen, bei welchen 10% Wasserstoff und 90% Luft benutzt wurden, und schliesslich auch die in reiner Luft erzielten Resultate, so sieht man, dass beim Übergang von Wasserstoff zu Luft bei Innehaltung derselben Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit die Abgabe negativer Elek-

[1]) Proc. Roy. Soc. **72** (1903); Phil. Trans. A. **208** (1908).

[2]) Proc. Cambr. Phil. **13** (1905).

trizität mit zunehmendem Luftgehalt in der Mischung immer geringer wird, und dass bei einem grössern Luftgehalt in der Mischung als 30 % diese Abgabe im Vergleich zu der Abgabe positiver Elektrizität unter gleichen Verhältnissen von vernachlässigungsfähiger Geringfügigkeit ist. Bei reinem Wasserstoff ist mit einem frischen Drahte zu Beginn der Effekt negativ so viel stärker als positiv, dass man ihn nahezu negativ unipolar nennen kann. Bei steigendem Luftgehalt in der Mischung trifft man in der Nähe von 85 % Wasserstoff ein Gebiet, in welchem gleich starke positive wie negative Effekte zeitweilig erhalten werden können, und wenn man den Luftgehalt weiter steigert, gelangt man rasch in das Gebiet der unipolar positiven Erscheinungen. Diese Versuche sind auch mit Drähten angestellt worden, welche in einer andern Gasmischung zuvor benutzt worden waren, und es ist auch für kürzere Zeiten wenigstens bei demselben Draht der Einfluss der Versuchsdauer beobachtet worden. Es zeigte sich z. B., dass bei 70 % Wasserstoff und 30 % Luft bei einem neuen Drahte ein rasches Abklingen binnen 5 Minuten auf acht Anschläge pro Minute, nach 10 Minuten auf vier Anschläge pro Minute und nach 30 Minuten auf zwei Anschläge eintrat. Im übrigen blieb bei diesen Versuchen über das zeitliche Verhalten innerhalb solcher Beobachtungszeiten ebenso wie bei der Benutzung frischer und alter Drähte das zuvor gegebene Bild der negativen Effekte dasselbe.

Für das Thema dieser Arbeit von besonderm Belange erschien noch die Frage, welchen Einfluss die Katalyse, also das spezielle Gemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff (mit mehr oder weniger Stickstoff) auf die negativen Effekte übte, und ob bei dem Ersatz des Sauerstoffs durch den gegenüber Wasserstoff unwirksamen Stickstoff eine Veränderung in den negativen Effekten zu verzeichnen ist. Das Beobachtungsverfahren war nicht empfindlich genug, um das Gebiet der wasserstoffarmen Mischungen ebenso gut studieren zu können als das der wasserstoffreichen Mischungen. Auch war im Auge zu behalten, dass bei dem ausgeprägt positiv unipolaren Charakter im wasserstoffarmen Gebiete die kleinen dort etwa statthabenden Veränderungen der negativen Effekte nicht von gleicher Bedeutung für die Beurteilung des ganzen Erscheinungsgebiets zu sein versprachen.

Im wasserstoffreichen Gebiet liess sich durch Vergleich von Wasserstoff-Luft- und Wasserstoff-Stickstoffmischungen aber leicht das bemerkenswerte Ergebnis feststellen, dass die Katalyse, bzw. die Gegenwart von Sauerstoff die negativen Effekte stark herabdrückt. Dies geht aus der Tabelle 13 hervor, in welcher drei vergleichbare Versuche

nebeneinander gestellt sind. Der erste ist mit einem Platindraht bei 850° und 15 Liter Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde in einem Gemisch von 70 % Wasserstoff und 30 % Luft gemacht. Beim zweiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen 70 % Wasserstoff und 30 % Stickstoff gewählt. Derselbe gibt, wie man sieht, unvergleichlich stärkern negativen Effekt. Beim dritten Versuch sind 50 % Wasserstoff und 50 % Stickstoff genommen. Auch bei diesem Versuch zeigt sich der negative Effekt noch höher als wie beim ersten, obgleich wir vom

Tabelle 13.

Zeit in Minuten	70 % H_2 u. 30 % Luft Anschläge	70 % H_2 u. 30 % N_2 Anschläge	50 % H_2 u. 50 % N_2 Anschläge
0	—	—	—
5	8	60	40
10	4	55	10
15	2·5	60	7
35	2	55	4
60	2	60	4

reinen Wasserstoff bedeutend weiter entfernt sind. Das Gebiet der negativen Effekte wird einigermassen verwickelt durch die Erscheinungen einer Hysteresis. Man beobachtet nämlich, wenn man z. B. von 70 % Wasserstoff und 30 % Stickstoff zu 70 % Wasserstoff und 30 % Luft übergeht, nicht sofort die starke Verminderung, und man beobachtet beim umgekehrten Übergang nicht sofort die starke Vermehrung, sondern die Einstellung auf den neuen Zustand vollzieht sich langsam. Dies macht sich selbst dann geltend, wenn man von Stickstoff-Wasserstoffmischungen zum Grenzfalle, also zum reinen Wasserstoff übergeht, und lässt darauf schliessen, dass es sich nicht nur um Vorgänge handelt, für welche der Oberflächenzustand des Metalls allein bestimmend ist, sondern dass der Gasaustausch mit dem Metallinnern für die Stärke der negativen Effekte in den wasserstoffhaltigen Mischungen Bedeutung hat, was mit Wilsons Anschauungen über den Gegenstand sich nahe berührt.

Zusammenfassung.

In der voranstehenden Arbeit wurde die Wirkung untersucht, welche Zusammensetzungsänderungen strömenden Gases auf die Abgabefähigkeit für Elektrizität üben, die ein Platindraht bei etwas über 800° vorzugsweise bei 850° besitzt. Es wurde namentlich die Abgabefähigkeit für positive Elektrizität genauer untersucht. Es erwies sich, dass dieselbe nach dem Verschwinden in Luft durch Benutzung wasserstoff-

haltigen Gases zeitweilig wieder hergestellt wird und umgekehrt. Die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoff im vorbeiströmenden Gas wirkt wie ein rascher Wechsel wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gases, nämlich konservierend auf die Abgabefähigkeit für positive Elektrizität. Indessen tritt innerhalb der Grenzen, in denen man solche Mischungen ohne Flammenbildung verwenden kann, keine vollständige zeitliche Konstanz des positiven Effekts ein, sondern stets eine langsame Verminderung. Der Ersatz des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs durch den indifferenten Stickstoff führt zu wesentlich verschiedenen Erscheinungen, so dass die katalytische Wirkung des glühenden Drahts sichtlich mit der Abgabe der positiven Elektrizität in enger Verbindung steht. Indessen ist dieser Zusammenhang noch nicht als aufgeklärt zu bezeichnen, da die Wasserbildung aus Knallgas im Gegensatz zu dem positiven Effekte zeitlich völlig konstant bleibt. Was die Abgabefähigkeit für die negative Elektrizität anlangt, so ist diese bei wasserstoffarmen Gemischen so klein, dass man den Effekt als positiv unipolar bezeichnen kann. Bei wasserstoffreichen Mischungen ist der Effekt bipolar, indem für positive und negative Träger eine Abgabefähigkeit von gleicher Grössenordnung besteht. In diesem Gebiete lehrt die Beobachtung, dass die Katalyse, bzw. die Gegenwart von Sauerstoff neben Wasserstoff die abgegebenen Mengen negativer Elektrizität stark herabdrückt.

Herrn Prof. Dr. F. Haber und Herrn Dr. Just sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir bei ihrer Ausführung dauernd gewährte Unterstützung meinen besten Dank.

Über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Von

E. Rimbach und K. Weitzel.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 12. 11.)

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen sind schon seit langer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Besonders Kohlrausch[1]) hat seit 1875 in vielen Versuchsreihen festgestellt, dass in wässerigen Lösungen das Leitvermögen im grossen und ganzen mit der Temperatur linear ansteigt, und dass grosse Gruppen von Elektrolyten fast gleiche Temperaturkoeffizienten ergeben. So beträgt die relative Steigerung der Leitfähigkeit für die Temperaturerhöhung um 1° bei verdünnten Lösungen für Salze 0·020 bis 0·023, für Ätzalkalien 0·019 bis 0·020, Säuren zeigen grössere Schwankungen 0·009 bis 0·016.

Später folgerte Arrhenius[2]) aus theoretischen Erwägungen, dass es auch negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit geben müsse, und wies dies an Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure nach; ebenso zeigte sich durch zahlreiche Versuche, dass die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur sich nicht genau durch eine lineare Gleichung ausdrücken lässt.

In nichtwässerigen Lösungsmitteln[3]) haben die Bestimmungen von Temperaturkoeffizienten bis vor einiger Zeit nicht so ausgedehnte Bearbeitung gefunden, wenn auch immerhin zahlreiche einschlägige Beobachtungen vorliegen. Einige derselben seien hier angeführt.

Völlmer[4]), der wohl zuerst systematische Leitfähigkeitsmessungen

[1]) Pogg. Ann. **63**, 403; **154**, 224.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 96 (1889).

[3]) Über die Art der bei Leitfähigkeitsmessungen bisher verwendeten Lösungsmittel, insonderheit der organischen, eingehende Übersicht bei Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 103 (1903).

[4]) Wied. Ann. **52**, 347 (1894).

von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen ausführte, untersuchte die Salze *KJ*, *NaJ*, *NaCl*, *LiCl*, $C_2H_3O_2K$, $C_2H_3O_2Na$ und $AgNO_3$ in Methyl- und Äthylalkohol.

Carrara[1]) mass Jodkalium in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Pyridin und Essigsäure. Cofetti[2]) zog die Lösungen von *NaJ*, *LiCl*, CdJ_2 und $CdCl_2$, in Methylalkohol, die von *NaCl*, *NaBr* und *NaJ* in Allylalkohol und von *LiCl* in Aceton in den Bereich seiner Messungen.

Hardt[3]) verwandte Kobaltochlorid in Methyl- und Äthylalkohol und in deren Mischungen mit Wasser.

Cattaneo[4]) fand negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von CdJ_2, $FeCl_2$, $HgCl_2$, SnJ_2, CCl_3CHO, HgJ_2 und $AlCl_3$ in ätherischer Lösung.

Silbernitrat wurde von Basset[5]) in Methyl- und Äthylalkohol und deren Gemischen, von Rouiller[6]) in Aceton und seinen Mischungen mit den Alkoholen untersucht.

Walden[7]) führte Leitfähigkeitsmessungen von $(C_2H_5)_4NJ$ in den meisten organischen Lösungsmitteln bei 0 und 25° aus.

Jones, Bingham und McMaster[8]) verwandten zu ihren Untersuchungen *LiBr*, $CoCl_2$, *LiJ* und $Ca(NO_3)_2$ in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und in den Gemischen dieser Stoffe; Jones, Lindsay und Carroll[9]) *KJ*, NH_4Br, $CdBr_2$, $FeCl_3$ und $LiNO_3$ in den Mischungen der Lösungsmittel Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol; Jones und Veazey[10]) $CuCl_2$ und *KCNS* in Methyl- und Äthylalkohol und Aceton und in Gemischen von Wasser mit diesen.

Die aufgezählten Messungen beschränken sich fast alle auf ein kleines Temperaturintervall, meist auf die Punkte 0 und 25°.

Für unsere nachstehend mitgeteilten Untersuchungen wählten wir als Elektrolyte mehrere, chemisch einander nahestehende Salze mit zweiwertigen Kationen, die Chloride des Nickels, Kobalts und Mangans. Besondern Wert legten wir auf möglichst genaue Bestimmung der ab-

[1]) Gazz. chim. ital. **32** II, 36 (1902).
[2]) Gazz. chim. ital. **33** I, 53 (1903).
[3]) Dissertation Erlangen 1901.
[4]) Beibl. zu den Ann. d. Physik **17**, 1085 (1893).
[5]) Am. Chem. Journ. **32**, 409 (1904).
[6]) Am. Chem. Journ. **36**, 427 (1906).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 130 (1906).
[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 193 257 (1907).
[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 129 (1906).
[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 641 (1908).

solut oft nur kleinen Leitfähigkeiten, Ausdehnung der Untersuchungen auf ein tunlichst grosses Temperaturintervall und Ausführung einzelner Messungen in kleinen Temperaturabständen.

Versuchsanordnung.

Leitfähigkeitsmessungen.

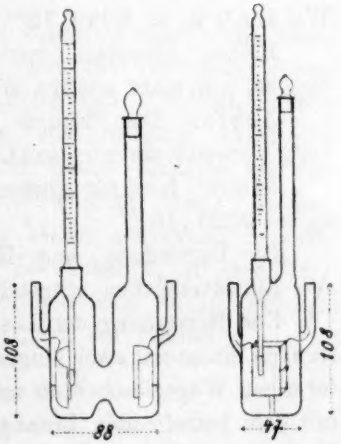
Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in bekannter Weise nach dem Kohlrauschschen Wechselstromverfahren mit Wheatstonescher Brücke und Telephon.

Die benutzten Vergleichswiderstände waren Präzisionsrheostaten, bis zu 2000 Ohm bifilar gewickelt; zwei grössere von je 10000 Ohm hatten unifilare Wicklung nach Chaperon. Durch Einschaltung eines Plattenkondensators liessen, selbst bei hohen Widerständen, sich gute, auf Bruchteile eines Millimeters ablesbare Tonminima erzielen.

In den spätern Ausführungen bedeutet $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, v die „Verdünnung" in Litern $= {}^1/_{1000}\,\eta$, wo η die Äquivalentkonzentration im ccm ist, Λ das Äquivalentleitvermögen, t die Versuchstemperatur.

Benutzt wurden zwei Widerstandsgefässe mit den Kapazitäten 1·0845 und 0·04284. Das Gefäss mit grosser Kapazität (Fig. 1) und einem Fassungsraum von 120 ccm bestand aus zwei zylinderförmigen, durch ein ovales Rohr miteinander verbundenen Gefässen. Der eine Zylinder trug eingeschliffen ein in Fünftelgrade eingeteiltes Thermometer, das noch Hundertstelgrade abzulesen gestattete; der andere lief in ein langes, engeres, durch einen eingeschliffenen Stöpsel luftdicht verschliessbares Glasrohr aus. Hierdurch war selbst bei den höhern Versuchstemperaturen ein Verdunsten des Lösungsmittels praktisch ausgeschlossen. Das zweite Gefäss kleinerer Kapazität mit einem Fassungsraum von 130 ccm hatte (Fig. 2) einfache Zylinderform. Die durch angeschmolzene Glasstäbe fixierten Elektroden, mit Einzelflächen von je 16 qcm, bestanden aus blankem Platin; wie schon Cohen[1]) bemerkte, und wir

Fig. 1 *Fig. 2*



[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 1 (1898).

uns durch eigene Versuche auch überzeugten, bewirkt nämlich das Platinschwarz der üblichen Elektroden bei höherer Temperatur leicht Oxydation der Alkohole und damit ein Ansteigen der Leitfähigkeit.

Mit den alkoholischen Lösungen sind die Messungen bei 0, 15, 30 und 45°, mit den Lösungen in Aceton bei 0, 12, 24 und 36° angestellt. Die höhern Temperaturen lieferte ein Ostwaldscher Thermostat, die Temperaturen + 0·3 bis — 0·3° ein System von Eis und Wasser, bzw. eine passende Kältemischung. Um die Unsicherheit der Einstellung auf eine bestimmte Temperatur zu umgehen, führten wir in kleinen Intervallen von 0·1 bis 0·3° unterhalb und oberhalb der angegebenen Temperaturen je vier Messungen mit wechselnden Rheostatenwiderständen aus und interpolierten hieraus auf den gewünschten Temperaturpunkt.

Materialien.

Methylalkohol. Reinster Methylalkohol zeigte nach Destillation die Konstanten: $d_4^{15{\cdot}56} = 0{\cdot}7997 = 98{\cdot}68$ Gew.-%; $\varkappa_{18} = 0{\cdot}90 \,.\, 10^{-6}$.

Die Leitfähigkeit liegt ein wenig niedriger als die von andern Autoren bei ihren Untersuchungen beobachtete. So fand Jones[1]) $\varkappa_0 = 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 2 \,.\, 10^{-6}$, Walden[2]) $\varkappa_{25} = 1{\cdot}45 \,.\, 10^{-6}$.

Äthylalkohol. 96%iger reiner Äthylalkohol wurde einer Destillation mit Kalk unterworfen. Seine Konstanten waren: $d_{15{\cdot}54}^{15{\cdot}54} = 0{\cdot}8007 = 98{\cdot}66$ Vol.-%; $\varkappa_{18} = 0{\cdot}20 \,.\, 10^{-6}$.

Für Äthylalkohol fand Jones[1]) $\varkappa_0 = 0{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 1{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$, Walden[2]) $\varkappa_0 = 0{\cdot}149 \,.\, 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{\cdot}199 \,.\, 10^{-6}$.

Beiden Alkoholen war der letzte Rest Wasser nicht entzogen worden, um einer spätern Wasseranziehung vorzubeugen.

Aceton. Das Präparat Marke „Kahlbaum" aus der Bisulfitverbindung verwendeten wir direkt. Seine Leitfähigkeit war $\varkappa_{18} = 0{\cdot}25 \,.\, 10^{-6}$.

Jones[1]) fand für Aceton $\varkappa_0 = 0{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$, Walden[2]) $\varkappa_{25} = 0{\cdot}227 \,.\, 10^{-6}$.

Die Darstellung, bzw. Reinigung der verwendeten Salze wird bei den Einzelversuchen mitgeteilt werden.

Zur Herstellung der Lösungen wog man für gewöhnlich die Substanz in einem mit zwei eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen trichterförmigen Wägegläschen ab und spülte sie durch die Trichterröhre sofort mit dem betreffenden Lösungsmittel in einen Messkolben von 120 ccm. Nach dem Auffüllen bei 15° pipettierte man von dieser Lösung 100 ccm

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 259 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 132, 133 (1903).

für den ersten Versuch heraus und gewann dann aus einer solchen Anfangsflüssigkeit, immer bei 15°, noch einige Verdünnungen.

Die Temperaturkoeffizienten.

Zur Ermittlung der Temperaturkoeffizienten begnügt man sich bei wässerigen Lösungen und einem kleinen Temperaturintervall häufig mit den Werten, wie sie aus der direkten Messung einer Lösung bei niederer, bzw. höherer Temperatur sich ergeben, ohne auf die durch die Ausdehnung der Flüssigkeit veranlasste Konzentrationsänderung der Lösung besonders Rücksicht zu nehmen. Bei den sich stark ausdehnenden Lösungsmitteln unserer Versuche und dem relativ grossen Intervall von 0—45° schien dies nicht statthaft.

Für die konzentrierten Lösungen bestimmten wir daher den Gang der Ausdehnung jeder Lösung mittels eines 50 ccm fassenden Kölbchens, dessen sehr enger Hals genau in $^1/_{10}$ ccm geteilt war. Für die verdünnten Lösungen konnte der bekannte Ausdehnungskoeffizient des reinen Lösungsmittels eintreten.

Aus diesen Ausdehnungswerten und der für 15° geltenden Zusammensetzung der betreffenden Lösung (in der als Beispiel einer vollständigen Versuchsreihe dienenden Tabelle 1, Spalte 2, durch Fettdruck gekennzeichnet) berechnen sich dann die Zahlen für v für jede höhere oder niedere Temperatur als 15°. Die v-Werte liefern dann die Werte für Λ mit dem für die entsprechende Temperatur gefundenen Werte für $\varkappa$.

Aber diese Leitfähigkeiten (Tabelle 1, Spalte 4) sind nicht ohne weiteres vergleichbar, denn sie beziehen sich auf Lösungen, deren Konzentration ständig etwas sinkt; die Zunahme von Λ erfolgt deshalb nicht nur durch die Temperaturerhöhung, sondern auch durch die gleichzeitige Volumausdehnung. Um diesen letzten Einfluss bei der Berechnung des Temperaturkoeffizienten auszuschalten, wurde sein Betrag, da es sich um eine verhältnismässig kleine Korrektion handelt, aus der für 15° geltenden Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung (im Beispiel Tabelle 1 wächst beispielsweise bei 15° für das Intervall $v_{4,9 \div 9,8}\,\Lambda$ von 17·61 auf 21·57) nach der Formel:

$$\frac{\Lambda''_{15°} - \Lambda'_{15°}}{v''_{15°} - v'_{15°}} (v_t - v_{15°})$$

berechnet.

Die so korrigierten $\Lambda_{\text{korr.}}$ (Tabelle 1, Spalte 5) sind also die Äquivalentleitfähigkeiten, die man erhielte, wenn die für 15° eingestellte Lösung bei Temperaturänderungen sich lediglich erwärmte oder ab-

kühlte ohne Volum-, d. h. Konzentrationsänderungen. Ohne diese Korrektion würde der Temperaturkoeffizient bei den verdünnten Lösungen um 0·1 bis 1%, bei den ganz konzentrierten bis zu 3% seines Werts höher ausfallen.

Die Temperaturkoeffizienten sind sowohl nach der linearen Formel:

$$\beta = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\Lambda (t_2 - t_1)}, \quad \text{wobei:} \quad \Lambda = {}^1/_2 (\Lambda_1 + \Lambda_2) \tag{I}$$

ist, als auch nach der quadratischen Formel berechnet.

Für die quadratische Gleichung, die den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur durch die Formel:

$$\Lambda_t = \Lambda_0 [1 + c (t - t_0) + c' (t - t_0)^2] \tag{II}$$

zum Ausdruck bringt, erhielten wir, da stets in genau gleichen Temperaturabständen beobachtet wurde[1]), das lineare Glied c aus dem Ausdruck:

$$c = \frac{1}{\Lambda_0} \frac{2 (\Lambda_1 - \Lambda_0) - {}^1/_2 (\Lambda_2 - \Lambda_0)}{t}, \tag{III}$$

und das quadratische aus:

$$c' = \frac{1}{\Lambda_0} \frac{{}^1/_2 (\Lambda_0 + \Lambda_2) - \Lambda_1}{t^2}. \tag{IV}$$

Versuchsergebnisse.

Manganochlorid $MnCl_2$.

Reinstes gepulvertes Salz brachte man nach längerm Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure in eine Verbrennungsröhre, verdrängte die Luft durch einen lebhaften Strom trockenen Salzsäuregases, erhitzte auf etwa 500° längere Zeit, während der Chlorwasserstoff ständig die Röhre durchstrich, und bewahrte endlich über Ätzkalk auf. Nach mehrern Vorversuchen gelangten wir auf diese Weise zu einem ganz wasserfreien und doch unzersetzten, in den organischen Lösungsmitteln völlig klarlöslichen Präparat.

In einigen Lösungen wurde der aus der direkten Einwage des Salzes folgende Gehalt der Lösung durch Eindampfen eines gemessenen Volumens mit Schwefelsäure, Abrauchen und Wägung des nach gelindem Glühen verbleibenden $MnSO_4$ analytisch kontrolliert. Beide Gehaltswerte stimmten vollständig überein.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. S. 120.

$MnCl_2$ in Methylalkohol.

Tabelle 1.

t	v	$\varkappa . 10^6$	Λ	$\Lambda_{korr.}$	aus $\Lambda_{korr.}$ ber. $\beta . 10^3$	$c . 10^3$	$c' . 10^5$
0°	2·408	4675	11·26	11·32			
15	**2·451**	5522	13·54	13·54	1·19	1·33	— 1·4
30	2·495	6318	15·77	15·68	0·98	1·14	— 5·7
45	2·539	6955	17·66	17·48	0·72		
0°	4·819	3047	14·68	14·75			
15	**4·907**	3588	17·61	17·61	1·18	1·32	— 2·0
30	4·995	4086	20·41	20·33	0·96	1·09	— 3·9
45	5·084	4509	22·93	22·74	0·75		
0°	9·627	1868	18·02	18·08			
15	**9·832**	2193	21·57	21·57	1·17	1·30	— 0·8
30	10·01	2504	25·07	24·99	0·98	1·10	— 2·5
45	10·19	2782	28·35	28·15	0·80		
0°	19·36	1107	21·43	21·49			
15	**19·71**	1295	25·53	25·53	1·15	1·23	— 1·6
30	20·07	1484	29·80	29·72	1·01	1·13	— 2·2
45	20·44	1656	33·85	33·66	0·83		
0°	35·04	689·4	24·47	24·54			
15	**35·70**	816·6	29·15	29·15	1·15	1·23	+ 1·2
30	36·36	934·8	33·99	33·90	1·00	1·09	— 0·15
45	37·01	1049	38·82	38·62	0·87		
0°	70·14	403·6	28·31	28·39			
15	**71·45**	469·7	33·56	33·56	1·11	1·20	+ 0·8
30	72·78	534·8	38·92	38·83	0·97	1·04	— 0·8
45	74·11	599·4	44·43	44·22	0·84		
0°	140·5	232·1	32·60	32·70			
15	**143·2**	267·5	38·30	38·30	1·05	1·13	+ 1·0
30	145·8	302·7	44·14	44·02	0·93	0·98	+ 1·0
45	148·5	338·2	50·23	49·94	0·84		
0°	281·7	134·1	37·79	37·90			
15	**287·1**	154·5	44·34	44·34	1·04	1·15	— 1·0
30	292·5	173·5	50·74	50·60	0·88	0·84	+ 6·4
45	297·8	195·9	58·38	58·14	0·94		
0°	565·5	72·24	43·68	43·81			
15	**576·1**	89·01	51·30	51·30	1·05	1·19	— 3·4
30	586·9	99·26	58·28	58·12	0·83	0·90	— 1·1
45	597·9	108·9	65·09	64·67	0·71		
0°	1136	43·86	49·83	49·94			
15°	**1158**	50·93	58·97	58·97	1·10	1·27	— 4·4
30	1180	56·94	67·17	67·01	0·85	0·85	+ 4·3
45	1201	63·76	76·61	76·19	0·86		

Die nach der quadratischen Gleichung berechneten Werte für c und c' geben die Leitfähigkeitssteigerung mit der Temperatur für die beiden Intervalle 0—30 und 15—45°. Zieht man aus je einem Paar der im allgemeinen nicht sehr weit auseinander liegenden Konstanten c und c' das Mittel, so lässt sich der Gang des Leitvermögens mit der Temperatur für das ganze untersuchte Intervall von 0—45° durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\Lambda_{0-45^0} = \Lambda_{7{\cdot}5^0}\left[1 + \frac{c_1 + c_2}{2}(t - 7{\cdot}5^0) + \frac{c_1' + c_2'}{2}(t - 7{\cdot}5^0)^2\right]. \qquad \text{(V)}$$

Der Wert für $\Lambda_{7{\cdot}5^0}$, die erste Konstante der Formel, folgt aus der linearen Gleichung $\Lambda_{7{\cdot}5^0} = \Lambda_0(1 + \beta 7{\cdot}5)$.

Die so erhaltenen Interpolationsformeln geben den beobachteten Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur recht befriedigend wieder.

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 2{\cdot}451$	Λ berechnet nach (1):	11·21	13·45	15·52	17·41
	Λ gefunden:	11·32	13·54	15·68	17·48

$$\Lambda_{0-45^0} = 12{\cdot}33\,[1 + 0{\cdot}0123\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000035\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (1)$$

$v_{15} = 4{\cdot}907$	Λ berechnet nach (2):	14·64	17·48	20·15	22·51
	Λ gefunden:	14·75	17·61	20·33	22·74

$$\Lambda_{0-45^0} = 16{\cdot}06\,[1 + 0{\cdot}0120\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000298\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (2)$$

$v_{15} = 9{\cdot}832$	Λ berechnet nach (3):	17·93	21·41	24·68	27·58
	Λ gefunden:	18·08	21·57	24·99	28·15

$$\Lambda_{0-45^0} = 19{\cdot}67\,[1 + 0{\cdot}0119\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000167\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (3)$$

$v_{15} = 19{\cdot}71$	Λ berechnet nach (4):	21·28	25·16	29·32	33·06
	Λ gefunden:	21·49	25·52	29·72	33·66

$$\Lambda_{0-45^0} = 23{\cdot}34\,[1 + 0{\cdot}0118\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000189\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (4)$$

$v_{15} = 35{\cdot}70$	Λ berechnet nach (5):	24·35	28·98	33·55	38·06
	Λ gefunden:	24·54	29·15	38·90	38·62

$$\Lambda_{0-45^0} = 26{\cdot}67\,[1 + 0{\cdot}0116\,(t - 7{\cdot}5^0) + 0{\cdot}0000052\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (5)$$

$v_{15} = 71{\cdot}45$	Λ berechnet nach (6):	28·18	33·35	38·51	43·76
	Λ gefunden:	28·39	33·56	38·83	44·22

$$\Lambda_{0-45^0} = 30{\cdot}76\,[1 + 0{\cdot}0112\,(t - 7{\cdot}5^0) + 0{\cdot}0000002\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (6)$$

$v_{15} = 143{\cdot}2$	Λ berechnet nach (7):	32·53	38·05	43·42	48·65
	Λ gefunden:	32·70	38·30	44·02	49·93

$$\Lambda_{0-45^0} = 35{\cdot}28\,[1 + 0{\cdot}0105\,(t - 7{\cdot}5^0) + 0{\cdot}0000101\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (7)$$

$v_{15} = 287{\cdot}1$	Λ berechnet nach (8):	37·75	43·88	48·97	57·70
	Λ gefunden:	37·90	44·34	50·60	58·14

$$\Lambda_{0-45^0} = 40{\cdot}87\,[1 + 0{\cdot}010\,(t - 7{\cdot}5^0) + 0{\cdot}0000266\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \qquad (8)$$

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 576{\cdot}1$	Λ berechnet nach (9):	43·56	50·90	57·98	64·31
	Λ gefunden:	43·81	51·30	58·12	64·67

$$\Lambda_{0-45^0} = 47{\cdot}23\,[1 + 0{\cdot}0105\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000225\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (9)$$

$v_{15} = 1158$	Λ berechnet nach (10):	49·78	58·38	67·01	75·58
	Λ gefunden:	49·95	58·97	67·01	76·19

$$\Lambda_{0-45^0} = 54{\cdot}09\,[1 + 0{\cdot}0106\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000004\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (10)$$

Für die Folge verzichten wir deshalb der Kürze wegen, wenn tunlich, auf die Mitteilung der Grunddaten und führen lediglich die betreffenden Interpolationsformeln an. Zur Ergänzung sind diesen noch die für die Einzelintervalle, meist 0—15°, 15—30°, 30—45°, berechneten β-Werte der linearen Formel hinzugefügt.

$MnCl_2$ in Äthylalkohol.

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 4{\cdot}658$	Λ berechnet nach (1):	2·18	2·60	2·95	3·21
	Λ gefunden:	2·19	2·63	2·98	3·23

$$\Lambda_{0-45^0} = 2{\cdot}389\,[1 + 0{\cdot}0124\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000085\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (1)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·20 0·85 0·53

$v_{15} = 9{\cdot}324$	Λ berechnet nach (2):	2·93	3·55	4·01	4·30
	Λ gefunden:	2·95	3·54	4·01	4·27

$$\Lambda_{0-45^0} = 3{\cdot}263\,[1 + 0{\cdot}0127\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000112\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (2)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·21 0·83 0·41

$v_{15} = 37{\cdot}30$	Λ berechnet nach (3):	4·75	5·84	6·69	7·21
	Λ gefunden:	4·79	5·93	6·78	7·26

$$\Lambda_{0-45^0} = 5{\cdot}301\,[1 + 0{\cdot}0147\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000135\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (3)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·41 0·83 0·45

$v_{15} = 55{\cdot}88$	Λ berechnet nach (4):	5·46	6·71	7·76	8·54
	Λ gefunden:	5·52	6·79	7·87	8·57

$$\Lambda_{0-45^0} = 6{\cdot}085\,[1 + 0{\cdot}0145\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}00010\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (4)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·37 0·99 0·57

$v_{15} = 223{\cdot}5$	Λ berechnet nach (5):	8·03	9·86	11·80	13·50
	Λ gefunden:	8·10	9·99	11·99	13·49

$$\Lambda_{0-45^0} = 8{\cdot}948\,[1 + 0{\cdot}0151\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000041\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (5)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·40 1·21 0·78

$MnCl_2$ in Aceton.

	$t =$	0°	12°	24°	36°
$v_{15} = 76{\cdot}91$	Λ berechnet nach (1):	9·158	9·881	10·34	11·01
	Λ gefunden:	9·200	9·870	10·52	10·59

$$\Lambda_{0-36^\circ} = 9{\cdot}521\,[1 + 0{\cdot}006\,63\,(t - 6{\cdot}0^\circ) - 0{\cdot}000\,0479\,(t - 6{\cdot}0^\circ)^2] \quad (1)$$

	$\beta \cdot 10^2$	0·59	0·53	0·06

$v_{15} = 153{\cdot}8$	Λ berechnet nach (2):	10·32	10·99	11·38	11·45
	Λ gefunden:	10·36	11·03	11·45	11·54

$$\Lambda_{0-36^\circ} = 10{\cdot}68\,[1 + 0{\cdot}005\,48\,(t - 6{\cdot}0^\circ) - 0{\cdot}000\,103\,(t - 6{\cdot}0^\circ)^2] \quad (2)$$

	$\beta \cdot 10^2$	0·52	0·31	0·02

$v_{15} = 307{\cdot}6$	Λ berechnet nach (3):	11·22	11·92	12·41	12·33
	Λ gefunden:	11·29	11·97	12·39	12·44

$$\Lambda_{0-36^\circ} = 11{\cdot}61\,[1 + 0{\cdot}005\,08\,(t - 6{\cdot}0^\circ) - 0{\cdot}000\,0936\,(t - 6{\cdot}0^\circ)^2] \quad (3)$$

	$\beta \cdot 10^2$	0·49	0·29	0·04

$v_{15} = 615{\cdot}3$	Λ berechnet nach (4):	11·90	12·49	12·89	12·96
	Λ gefunden:	11·93	12·57	12·95	12·99

$$\Lambda_{0-36^\circ} = 12{\cdot}24\,[1 + 0{\cdot}004\,51\,(t - 6{\cdot}0^\circ) - 0{\cdot}000\,0848\,(t - 6{\cdot}0^\circ)^2] \quad (4)$$

	$\beta \cdot 10^2$	0·44	0·25	0·03

$v_{15} = 1231$	Λ berechnet nach (5):	12·42	13·03	13·37	13·44
	Λ gefunden:	12·46	13·08	13·41	13·46

$$\Lambda_{0-36^\circ} = 12{\cdot}76\,[1 + 0{\cdot}004\,04\,(t - 6{\cdot}0^\circ) - 0{\cdot}000\,0775\,(t - 6{\cdot}0^\circ)^2] \quad (5)$$

Nickelochlorid $NiCl_2$.

Das als „purissimum" bezogene Präparat wurde mehrmals aus destilliertem Wasser umkrystallisiert.

Um das wasserfreie Salz zu gewinnen, erwärmte man das umkrystallisierte mehrere Stunden lang im Luftbad auf 140°, wobei seine Farbe aus Grün in Gelb übergeht. Das Salz wurde noch heiss pulverisiert, nochmals erhitzt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

0·5254 g $NiCl_2$ lieferten, elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen, 0·2384 g metallisches Nickel, entsprechend 45·37 % *Ni*; berechnet 45·29 %.

$NiCl_2$ in Methylalkohol.

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 4{\cdot}994$	Λ berechnet nach (1):	17·50	20·46	23·18	25·67
	Λ gefunden:	17·58	20·51	23·21	25·77

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 18{\cdot}99\,[1 + 0{\cdot}0103\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,022\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (1)$$

	$\beta \cdot 10^2$	1·05	0·82	0·70

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 10{\cdot}01$	Λ berechnet nach (2):	21·37	24·84	28·04	30·99
	Λ gefunden:	21·52	25·00	28·14	31·11

$$\Lambda_{0-45^0} = 23{\cdot}14\,[1 + 0{\cdot}010\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,025\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (2)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·00 0·79 0·66

$v_{15} = 20{\cdot}06$	Λ berechnet nach (3):	25·43	29·34	33·05	36·59
	Λ gefunden:	25·58	29·49	33·16	36·71

$$\Lambda_{0-45^0} = 27{\cdot}40\,[1 + 0{\cdot}009\,5\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,015\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (3)$$

$\beta \cdot 10^2$ 0·95 0·80 0·66

$v_{15} = 33{\cdot}10$	Λ berechnet nach (4):	28·45	32·98	37·15	41·01
	Λ gefunden:	28·65	33·17	37·32	41·15

$$\Lambda_{0-45^0} = 30{\cdot}77\,[1 + 0{\cdot}009\,8\,(t - 7{\cdot}4^0) - 0{\cdot}000\,025\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (4)$$

$\beta \cdot 10^2$ 0·97 0·79 0·65

$v_{15} = 66{\cdot}25$	Λ berechnet nach (5):	33·21	38·15	42·44	46·09
	Λ gefunden:	33·19	38·71	43·45	47·72

$$\Lambda_{0-45^0} = 35{\cdot}75\,[1 + 0{\cdot}009\,2\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,040\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (5)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·03 0·77 0·62

$v_{15} = 132{\cdot}8$	Λ berechnet nach (6):	37·48	44·44	51·10	57·49
	Λ gefunden:	37·78	45·04	50·14	54·89

$$\Lambda_{0-45^0} = 41{\cdot}00\,[1 + 0{\cdot}011\,3\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,015\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (6)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·17 0·71 0·61

$v_{15} = 266{\cdot}0$	Λ berechnet nach (7):	42·03	50·46	57·65	63·65
	Λ gefunden:	42·60	50·90	58·11	63·95

$$\Lambda_{0-45^0} = 46{\cdot}38\,[1 + 0{\cdot}012\,1\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,058\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (7)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·18 0·88 0·64

$v_{15} = 534{\cdot}3$	Λ berechnet nach (8):	46·05	56·53	65·62	73·21
	Λ gefunden:	46·88	57·02	66·31	73·54

$$\Lambda_{0-45^0} = 51{\cdot}48\,[1 + 0{\cdot}013\,5\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,060\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (8)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·30 1·00 0·69

$v_{15} = 936{\cdot}5$	Λ berechnet nach (9):	46·90	58·33	69·68	80·91
	Λ gefunden:	47·73	58·63	70·63	81·01

$$\Lambda_{0-45^0} = 52{\cdot}64\,[1 + 0{\cdot}014\,5\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,005\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (9)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·37 1·24 0·91

$v_{15} = 1875$	Λ berechnet nach (10):	47·54	60·70	73·82	86·94
	Λ gefunden:	48·44	61·21	74·76	87·36

$$\Lambda_{0-45^0} = 54{\cdot}13\,[1 + 0{\cdot}016\,2\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}000\,000\,8\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (10)$$

$\beta \cdot 10^2$ 1·57 1·33 1·04

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 3756$	Λ berechnet nach (11):	48·43	62·48	76·42	90·36
	Λ gefunden:	49·33	63·32	77·59	92·12

$$\Lambda_{0-45^0} = 55{\cdot}46\,[1 + 0{\cdot}0168\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000002\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (11)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·66	1·35	1·14

$NiCl_2$ in Äthylalkohol.

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 5{\cdot}082$	Λ berechnet nach (1):	2·607	3·244	3·822	4·346
	Λ gefunden:	2·659	3·277	3·865	4·368

$$\Lambda_{0-45^0} = 2{\cdot}936\,[1 + 0{\cdot}01434\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000409\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (1)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·39	1·10	0·82

$v_{15} = 10{\cdot}16$	Λ berechnet nach (2):	3·355	4·147	4·873	5·526
	Λ gefunden:	3·400	4·184	4·930	5·553

$$\Lambda_{0-45^0} = 3{\cdot}752\,[1 + 0{\cdot}0143\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000449\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (2)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·38	1·10	0·80

$v_{15} = 20{\cdot}33$	Λ berechnet nach (3):	4·217	5·229	6·170	7·025
	Λ gefunden:	4·271	5·277	6·246	7·055

$$\Lambda_{0-45^0} = 4{\cdot}723\,[1 + 0{\cdot}0146\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000434\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (3)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·41	1·12	0·81

$v_{15} = 40{\cdot}66$	Λ berechnet nach (4):	5·223	6·557	7·841	9·053
	Λ gefunden:	5·317	6·642	7·962	9·131

$$\Lambda_{0-45^0} = 5{\cdot}891\,[1 + 0{\cdot}0153\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000263\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (4)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·44	1·21	0·91

$v_{15} = 81{\cdot}41$	Λ berechnet nach (5):	6·042	7·731	9·371	10·95
	Λ gefunden:	6·165	7·792	9·530	10·98

$$\Lambda_{0-45^0} = 6{\cdot}887\,[1 + 0{\cdot}0165\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000205\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (5)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·55	1·34	0·95

$v_{15} = 162{\cdot}8$	Λ berechnet nach (6):	7·266	9·260	11·14	12·86
	Λ gefunden:	7·389	9·372	11·49	13·46

$$\Lambda_{0-45^0} = 8{\cdot}262\,[1 + 0{\cdot}0164\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000418\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (6)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·58	1·36	1·05

$v_{15} = 325{\cdot}6$	Λ berechnet nach (7):	8·443	10·70	12·78	14·74
	Λ gefunden:	8·561	10·87	13·44	16·13

$$\Lambda_{0-45^0} = 9{\cdot}574\,[1 + 0{\cdot}0161\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000472\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (7)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·58	1·41	1·21

$v_{15} = 651{\cdot}3$	Λ berechnet nach (8))	9·705	12·23	14·57	16·73
	Λ gefunden:	9·819	12·41	15·40	18·72

$$\Lambda_{0-45^0} = 10{\cdot}96\,[1 + 0{\cdot}0157\,(t - 7{\cdot}5^0) - 0{\cdot}0000472\,(t - 7{\cdot}5^0)^2] \quad (8)$$

	$\beta \cdot 10^3$	1·55	1·43	1·30

$NiCl_2$ in Aceton.

$NiCl_2$ ist in reinem Aceton nur sehr wenig löslich. Es wurde daher eine kalt gesättigte Lösung vom überschüssigen festen Salz abfiltriert und der Gehalt der Lösung in einem gemessenen Teil derselben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels elektrolytisch wie oben bestimmt.

Es konnte bei der geringen Löslichkeit des Salzes nur eine einzige, sehr stark verdünnte Lösung untersucht werden. Die Versuchsfehler fallen so sehr ins Gewicht, dass die folgenden Messungen mehr orientierenden Wert haben.

Tabelle 2.

t	v	$\varkappa . 10^6$	Λ	$\beta . 10^2$	$c . 10^3$	$c' . 10^5$
0°	2450	4·42	10·8	0·24	1·2	— 16·4
12	2490	4·86	12·1	0·53	0·3	— 16·9
24	2530	5·10	12·9	0·85		
36	2580	5·55	14·3			

Kobaltochlorid, $CoCl_2$.

Ein als „purissimum" bezogenes Präparat wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert, längere Zeit im Vakuumexsikkator getrocknet und dann im Luftbad auf ca. 150° mehrere Stunden lang erhitzt. Die trockene Masse löste man in heissem, 99%igem Äthylalkohol, filtrierte und liess auskristallisieren. Dieses nach mehrstündigem Erhitzen im Luftbad auf 150° in Alkohol leicht lösliche Präparat wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

1·0415 g wasserfreies $CoCl_2$ gaben bei der Elektroanalyse aus ammoniakalischer Lösung 0·4720 g metallisches Kobalt, entsprechend 45·32 %; berechnet für $CoCl_2$ 45·42 %.

Die stärkste der untersuchten Lösungen ist durch direkte Wägung hergestellt und ihr Kobaltgehalt zur Kontrolle noch einmal elektrolytisch bestimmt. Beide Wege lieferten ganz übereinstimmende Ergebnisse. Mit dieser Ausgangslösung erhielt man die übrigen Flüssigkeiten durch Verdünnen.

$CoCl_2$ in Methylalkohol.

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 2{\cdot}387$	Λ berechnet nach (1):	12·67	14·97	16·82	18·20
	Λ gefunden:	12·82	15·10	17·17	18·64
	$\beta . 10^2$		1·09	0·86	0·55

$$\Lambda_{0-45°} = 13{\cdot}87\,[1 + 0{\cdot}0111\,(t - 7{\cdot}5°) - 0{\cdot}000074\,(t - 7{\cdot}5°)^2] \quad (1)$$

		$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 4{\cdot}600$	Λ berechnet nach (2):		16·24	19·46	22·16	24·35
	Λ gefunden:		16·44	19·67	22·34	24·53

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 17{\cdot}91\,[1 + 0{\cdot}012\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,064\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (2)$$

	$\beta \cdot 20^2$		1·19	0·85	0·62
$v_{15} = 9{\cdot}208$	Λ berechnet nach (3):		19·45	24·21	28·17	31·30
	Λ gefunden:		19·95	24·34	27·59	30·40

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 21{\cdot}94\,[1 + 0{\cdot}0145\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,083\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (3)$$

	$\beta \cdot 10^2$		1·32	0·84	0·65
$v_{15} = 18{\cdot}45$	Λ berechnet nach (4):		23·86	29·53	34·78	39·50
	Λ gefunden:		24·58	29·19	33·02	36·55

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 26{\cdot}70\,[1 + 0{\cdot}0145\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,046\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (4)$$

	$\beta \cdot 10^2$		1·14	0·82	0·68
$v_{15} = 37{\cdot}00$	Λ berechnet nach (5):		29·52	33·96	37·86	41·06
	Λ gefunden:		29·58	34·24	38·65	42·92

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 31{\cdot}74\,[1 + 0{\cdot}0097\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,05\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (5)$$

	$\beta \cdot 10^2$		0·97	0·84	0·70
$v_{15} = 71{\cdot}77$	Λ berechnet nach (6):		34·74	39·87	44·37	48·00
	Λ gefunden:		34·86	40·24	45·28	50·53

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 37{\cdot}31\,[1 + 0{\cdot}0095\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,05\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (6)$$

	$\beta \cdot 10^2$		0·93	0·78	0·73
$v_{15} = 143{\cdot}7$	Λ berechnet nach (7):		40·10	46·51	52·43	57·77
	Λ gefunden:		40·19	46·91	52·68	58·26

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 43{\cdot}30\,[1 + 0{\cdot}0101\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,032\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (7)$$

	$\beta \cdot 10^2$		1·03	0·77	0·61
$v_{15} = 287{\cdot}8$	Λ berechnet nach (8):		45·23	53·15	60·29	66·15
	Λ gefunden:		45·43	53·62	60·72	66·50

$$\Lambda_{0-45^\circ} - 49{\cdot}21\,[1 + 0{\cdot}0112\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,054\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (8)$$

	$\beta \cdot 10^2$		1·10	0·83	0·61
$v_{15} = 577{\cdot}2$	Λ berechnet nach (9):		50·10	60·32	69·34	77·54
	Λ gefunden:		50·52	60·84	70·23	77·94

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 55{\cdot}21\,[1 + 0{\cdot}0127\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,05\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (9)$$

	$\beta \cdot 10^2$		1·24	0·96	0·69
$v_{15} = 1159$	Λ berechnet nach (10):		54·48	66·83	78·29	88·61
	Λ gefunden:		55·04	67·51	79·26	89·50

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 60{\cdot}54\,[1 + 0{\cdot}0139\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,043\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \quad (10)$$

	$\beta \cdot 10^2$		1·36	1·04	0·82

	$t =$	0°	15°	30°	45°
$v_{15} = 2325$	Λ berechnet nach (11):	59·84	74·61	88·28	100·5
	Λ gefunden:	60·69	75·36	89·57	101·0
$\beta \cdot 10^2$			1·44	1·15	0·80

$$\Lambda_{0-45^\circ} = 67{\cdot}22\,[1 + 0{\cdot}015\,(t - 7{\cdot}5^\circ) - 0{\cdot}000\,048\,(t - 7{\cdot}5^\circ)^2] \qquad (11)$$

$CoCl_2$ in Äthylalkohol.

Während Nickelchlorid in Methyl- und Äthylalkohol und Kobaltchlorid in Methylalkohol in allen Lösungen mit steigender Temperatur das normale, regelmässige Anwachsen der Leitfähigkeit zeigen, folgen bei den äthylalkoholischen Lösungen von Kobaltochlorid nur die konzentriertern dieser Regel. Bei der Verdünnung $v = 32$ findet sich für das Leitvermögen um den Temperaturpunkt 30° herum ein Maximum, also der Temperaturkoeffizient bis zu 30° positiv, für das Intervall 30—45° aber negativ. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei den Lösungen grösserer Verdünnung, jedoch bei höherer Temperatur als 30°.

Tabelle 3.

t	v	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	$\Lambda_{korr.}$	$\beta \cdot 10^2$	$\Lambda_{korr.}$ aus $c \cdot 10^2$ berechnet	$c' \cdot 10^5$
0°	2·540	691·7	1·757	1·769			
15	2·584	832·8	2·152	2·152	+ 1·30	1·49	— 3·3
30	2·627	858·0	2·517	2·507	+ 1·02	1·19	— 5·8
45	2·671	1057	2·824	2·806	+ 0·77		
0°	5·080	466·6	2·464	2·476			
15	5·167	537·8	2·779	2·779	+ 0·77	0·78	+ 2·1
30	5·255	592·9	3·115	3·105	+ 0·74	1·08	— 9·1
45	5·342	624·3	3·335	3·317	+ 0·44		
0°	8·004	353·4	2·829	3·844			
15	8·143	400·1	3·258	3·258	+ 0·91	1·12	— 10·1
30	8·281	429·7	3·558	3·543	+ 0·56	0·73	— 9·9
45	8·419	440·5	3·709	3·682	+ 0·26		
0°	16·01	232·7	3·726	3·744			
15	16·29	260·1	4·235	4·235	+ 0·82	0·20	— 14·3
30	16·56	272·0	4·504	4·485	+ 0·39		
45	16·84	268·3	4·518	4·482	— 0·00		
0°	32·02	149·6	4·791	4·811			
15	32·57	167·9	5·469	5·469	+ 0·85	1·20	— 19·4
30	33·12	173·1	5·735	5·708	+ 0·28		
45	33·67	166·7	5·614	5·565	— 0·17		
0°	64·07	92·84	5·948	5·968			
15	65·14	106·2	6·920	6·920	+ 0·98	1·39	— 21·5
30	66·22	110·6	7·324	7·295	+ 0·35		
45	67·29	105·6	7·109	7·051	— 0·23		

t	v	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	$\Lambda_{korr.}$	$\beta \cdot 10^2$	$\Lambda_{korr.}$ $c \cdot 10^4$	aus berechnet $c \cdot 10^5$
0°	79·32	79·36	6·294	6·316			
15	80·69	90·83	7·245	7·245	+ 0·91	1·18	— 13·4
30	82·06	95·38	7·827	7·793	+ 0·49		
45	83·43	91·12	7·602	7·526	— 0·23		
0°	158·6	47·62	7·554	7·580			
15	161·4	56·20	9·070	9·070	+ 1·19	1·64	— 21·0
30	164·1	60·04	9·853	9·814	+ 0·53		
45	166·9	59·49	9·926	9·850	+ 0·02		
0°	317·8	28·29	9·00	9·02			
15	322·7	33·74	10·89	10·89	+ 1·25	1·61	— 15·1
30	328·2	37·14	12·18	12·15	+ 0·03		
45	333·7	36·70	12·24	12·14	+ 0·00		
0°	634·5	16·44	10·43	10·46			
15	645·5	19·82	12·80	12·80	+ 1·34	1·65	
30	656·5	23·37	14·68	14·64	+ 0·90	1·29	— 10·5
45	667·6	22·66	15·33	15·22	+ 0·26		
51·97°	672·7	22·52	15·15	15·00	— 0·17		

Zur genauern Festlegung der Maximalpunkte haben wir von einigen Lösungen der Verdünnung 32 und höher die Leitfähigkeit und den linearen Temperaturkoeffizienten in kleinern Temperaturintervallen, bei der verdünntesten Lösung in Abständen von je 3°, bestimmt.

Tabelle 4.

t	v	$\varkappa \cdot 10^6$	$\Lambda_{korr.}$	aus $\Lambda_{korr.}$ berechnet $\beta \cdot 10^2$
0°	32·02	149·6	4·811	
7·5	32·29	160·2	5·184	+ 1·00
15	32·57	167·9	5·469	+ 0·70
22·5	32·85	172·2	5·643	+ 0·42
30	33·12	173·1	5·708	+ 0·15
37·5	33·40	171·2	5·680	— 0·16
45	33·67	166·7	5·565	— 0·27
15°	65·14	106·2	6·920	
30	66·22	110·6	7·295	+ 0·98
32	66·36	110·3	7·288	— 0·05
34	66·50	109·9	7·283	— 0·03
37·5	66·75	109·2	7·244	— 0·15
45	67·29	105·6	7·051	— 0·36
52·5	67·83	100·3	6·723	— 0·64

	v	$\varkappa \cdot 10^6$	$\Lambda_{korr.}$	aus $\Lambda_{korr.}$ berechnet $\beta \cdot 10^2$
0°	79·32	79·36	6·316	
7·5	80·00	85·27	6·831	+ 1·04
15	80·69	90·83	7·245	+ 0·78
30	82·06	95·38	7·793	+ 0·49
34	82·20	94·99	7·765	− 0·09
37·5	82·74	94·22	7·743	− 0·09
45	83·43	91·12	7·526	− 0·38
0·00°	317·3	28·29	9·00	
3·02	318·4	29·48	9·39	+ 1·41
6·00	319·5	30·61	9·88	+ 1·38
8·95	320·6	31·67	10·15	+ 1·27
12·03	321·7	32·79	10·55	+ 1·24
15·00	322·7	33·74	10·89	+ 1·08
18·00	323·8	34·65	11·22	+ 1·00
21·17	324·9	35·65	11·59	+ 1·03
24·00	326·0	36·27	11·82	+ 0·72
26·98	327·1	36·78	12·03	+ 0·59
30·00	328·2	37·14	12·19	+ 0·43
32·96	329·3	37·19	12·35	+ 0·16
35·99	330·4	37·30	12·33	+ 0·21
38·96	331·5	37·43	12·41	+ 0·23
42·00	332·6	37·16	12·26	− 0·12
45·00	333·7	36·70	12·25	− 0·31
47·83	334·8	36·23	12·13	− 0·34
51·03	335·9	35·72	12·00	− 0·34
53·00	337·0	35·00	11·78	− 0·93
55·82	338·0	34·75	11·67	− 0·33

Der Umschlagspunkt liegt also für die Lösung $v = 32$ bei 30°, für die Lösungen $v = 65$ und $v = 80$ bei 31—32°, für die Lösung $v = 323$ bei etwa 40°; seine Lage verschiebt sich also mit steigender Verdünnung nach oben.

Nach Durchführung der mehrere Tage in Anspruch nehmenden Messungen kontrollierte man alle Lösungen nochmals bei der Anfangstemperatur; die Leitfähigkeit war dieselbe, wie beim Beginn der Messung. In der Lösung hatte sich also nicht, etwa durch Zersetzung beim Erwärmen, eine bleibende Veränderung vollzogen.

Dem Einwande zu begegnen, die beobachteten Anomalien können von einer zufälligen Verunreinigung des Lösungsmittels herrühren, haben wir noch einige Kontrollversuche mit einem ganz andern Alkoholpräparat ausgeführt, das übrigens fast gleiche physikalische Konstanten zeigte wie das frühere.

Tabelle 5.

t	v	$\varkappa . 10^6$	Λ	$\Lambda_{korr.}$	aus Λ_{korr} $\beta' . 10^3$	berechnet $\beta . 10^3$
15°	68·14	106·0	7·228	7·228		
30	69·26	110·5	7·659	7·630	+ 0·35	+ 0·35
45	70·39	105·3	7·414	7·356	— 0·24	— 0·23
0°	268·1	33·16	8·893	8·916		
15	272·6	38·64	10·78	10·78	+ 1·25	+ 1·25
30	277·0	43·20	12·00	11·97	+ 0·68	+ 0·73
36	279·4	43·91	12·27	12·18	+ 0·32	+ 0·20
45	281·6	42·86	12·07	11·97	— 0·22	— 0·10
51	283·6	41·36	11·73	11·63	— 0·50	— 0·33

Die β der letzten Spalte sind die aus den früher angeführten Versuchen für den Ausdehnungskoeffizienten nach der linearen Formel fliessenden Werte. Wie man sieht, fallen die β'-Werte der neuen Versuche fast vollständig mit den frühern β zusammen.

Hiernach besteht wohl kein Zweifel, dass bei Kobaltchlorid in äthylalkoholischer Lösung die gleichen Anomalien auftreten, wie sie Arrhenius an wässerigen Lösungen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure beobachtete[1]).

$CoCl_2$ in Aceton.

Die analoge Erscheinung negativer Temperaturkoeffizienten finden wir bei den Acetonlösungen des Kobaltchlorids. Aber das Maximum der Leitfähigkeit tritt hier schon bei niedrigern Temperaturen auf. In den konzentriertern Lösungen liegt es bei etwa 24°, in der Lösung $r = 24{\cdot}6$ bei etwa 12°, von $v = 50$ an unterhalb 0°; überall im ganzen Intervall von 0—36° sind bei diesen Verdünnungen die Temperaturkoeffizienten negativ.

Tabelle 6.

t	v	$\varkappa . 10^6$	Λ	$\beta . 10^3$	$c . 10^3$	$c' . 10^5$
0°	6·020	889·4	5·354			
12	6·127	915·5	5·609	+ 0·39	+ 0·50	— 0·86
15	6·154	—	—	+ 0·18		
24	6·234	919·4	5·732		+ 0·28	— 0·79
36	6·342	904·7	5·728	— 0·01		
0°	12·04	506·3	6·096			
12	12·25	514·9	6·310	+ 0·29	+ 0·41	— 0·95
15	12·31	—	—	+ 0·06		
24	12·47	509·9	6·358		+ 0·77	— 0·7
36	12·68	494·4	6·271	— 0·19		

[1]) Arrhenius a. a. O.

t	v	$\varkappa . 10^6$	Λ	$\beta . 10^2$	$c . 10^3$	$c . 10^5$
0°	24·08	283·1	6·793			
12	24·51	282·4	6·920	+ 0·15	+ 0·28	— 1·13
15	**24·62**	—	—	— 0·09		
24	24·94	271·5	6·846		— 0·00	— 0·73
36	25·37	261·2	6·626	— 0·27		
0°	48·16	154·4	7·435			
12	49·02	151·1	7·406	— 0·03	+ 0·58	— 0·76
15	**49·23**	—	—	— 0·22		
24	49·88	144·7	7·215		— 0·17	— 0·40
36	50·74	136·8	6·939	— 0·32		
0°	96·32	83·3	8·026			
12	98·03	80·7	7·907	— 0·12	— 0·05	— 0·62
15	**98·46**	—	—	— 0·28		
24	99·75	76·6	7·642		— 0·27	— 0·53
36	101·5	72·6	7·365	— 0·31		
0°	192·6	44·9	8·643			
12	196·1	43·0	8·424	— 0·21	— 0·17	— 0·32
15	**196·9**	—	—	— 0·30		
24	199·5	40·7	8·125		— 0·31	— 0·13
36	202·9	38·7	7·858	— 0·28		
0°	385·3	23·9	9·189			
12	392·1	22·7	8·885	— 0·28	— 0·28	+ 0·07
15	**393·9**	—	—	— 0·27		
24	399·0	21·6	8·599		— 0·31	+ 0·37
36	405·9	20·7	8·407	— 0·19		
0°	770·5	12·5	9·606			
12	784·3	11·8	9·289	— 0·28	— 0·31	+ 0·11
15	**787·7**	—	—	— 0·22		
24	798·0	11·3	9·044		— 0·27	+ 0·44
36	811·8	11·0	8·917	— 0·12		

Nachfolgende Diagramme (S. 298) geben einen Überblick über den Gang des Leitvermögens von $CoCl_2$ in beiden Lösungsmitteln.

Erörterung der Versuchsergebnisse.

In der folgenden Tabelle finden sich die nach der quadratischen Formel berechneten Temperaturkoeffizienten übersichtlich zusammengestellt. Die drei Elektrolyte konnten nicht in vollkommen gleichen Verdünnungen untersucht werden, aber die Abweichungen in den Verdünnungen der korrespondierenden drei Lösungen sind so gering, dass es für diese Vergleichung zulässig erschien, anstatt der genauen Werte

für v in die erste Spalte deren Mittel einzuführen. Für die Lösungen von Kobaltchlorid in Äthylalkohol beziehen sich die angeführten

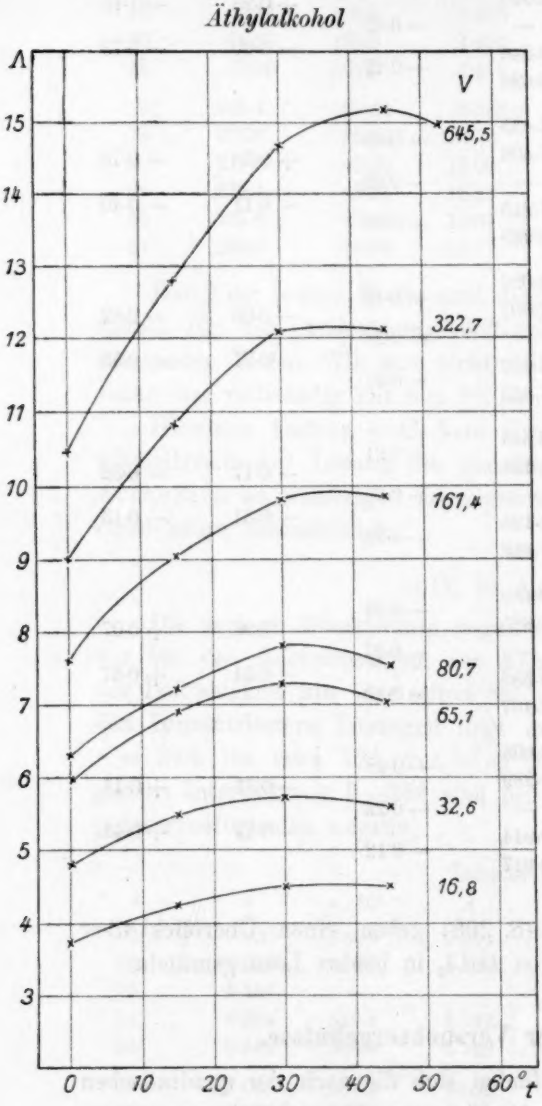


Fig. 3.

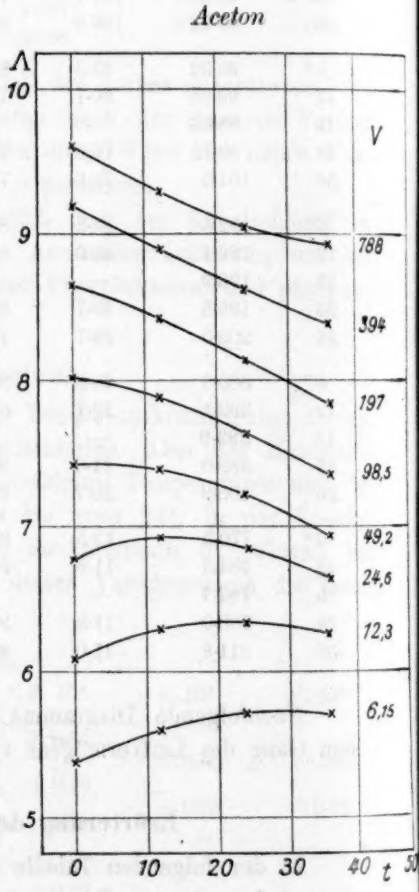


Fig. 4.

Konstanten nur auf das Intervall 0—30°, begreifen also nicht die erst oberhalb 30° auftretenden Anomalien.

Weiter finden sich ergänzungsweise noch einige entsprechende

Werte für wässerige Lösungen. Für Kobaltchlorid sind diese aus den von Hardt[1]) gemessenen Λ-Werten berechnet, für Manganchlorid ermittelten wir die Leitfähigkeiten und daraus die Temperaturkoeffizienten der wässerigen Lösungen durch direkte Versuche, auf deren Einzelheiten hier verzichtet werden soll.

Werte für c und c' geltend für das ganze Temperaturintervall von 0—45°, bzw. 0—36°.

Tabelle 7.

v	$NiCl_2$		$CoCl_2$		$MnCl_2$		v	$NiCl_2$		$CoCl_2$ (0–30°)		$MnCl_2$	
	$c.10^2$	$c'.10^5$	$c.10^2$	$c'.10^5$	$c.10^2$	$c'.10^5$		$c.10^2$	$c'.10^5$	$c.10^2$	$c'.10^5$	$c.10^2$	$c'.10^5$
	Methylalkohol.							Äthylalkohol.					
2·43	1·24	— 1·4	1·15	— 6·3	1·23	— 3·6	4·97	1·43	— 4·1	0·93	— 3·5	1·24	— 8·5
4·85	1·03	— 2·2	1·21	— 6·4	1·21	— 3·0	9·21	1·43	— 4·5	0·93	— 10·0	1·28	— 11·2
9·68	1·00	— 2·5	1·45	— 8·3	1·20	— 1·7	18·3	1·46	— 4·3	1·09	— 14·3	—	—
19·4	0·96	— 1·5	1·13	— 4·6	1·18	— 1·9	36·8	1·53	— 2·6	1·20	— 19·4	1·47	— 13·5
35·2	0·98	— 2·5	0·98	— 1·4	1·16	+ 0·5	67·4	1·65	— 2·1	1·39	— 21·5	1·45	— 10·0
69·8	0·92	— 4·0	1·01	— 5·1	1·12	+ 0·00	162	1·65	+ 0·2	1·64	— 21·9	—	—
140	1·13	— 1·5	1·01	— 3·2	1·05	+ 1·0	324	1·62	+ 4·7	1·65	— 15·1	1·51	— 4·1
280	1·21	— 5·8	1·13	— 5·4	1·00	+ 2·7	648	1·57	+ 7·5	1·35	— 16·2	—	—
562	1·35	— 6·0	1·27	— 5·1	1·05	— 2·3							
	Aceton.							Wasser.					
							2·22	—	—	2·20	+ 10·8	2·60	+ 6·2
6·15	—	—	+ 0·39	— 0·82	—	—	4·42	—	—	1·93	+ 13·6	2·69	+ 7·9
12·3	—	—	+ 0·59	— 0·84	—	—	9·83	—	—	1·99	+ 12·3	2·75	+ 9·4
24·6	—	—	+ 0·14	— 0·93	—	—	19·7	—	—	2·00	+ 14·1	2·79	+ 10·4
49·3	—	—	+ 0·21	— 0·77	—	—	39·4	—	—	2·03	+ 10·4	2·80	+ 11·4
88·0	—	—	— 0·16	— 0·58	0·66	— 4·8	78·7	—	—	2·02	+ 16·5	2·79	+ 12·9
175	—	—	— 0·24	— 0·23	0·55	— 10·3	157	—	—	2·07	+ 15·5	2·84	+ 10·8
351	—	—	— 0·30	+ 0·22	0·51	— 9·4	315	—	—	2·15	+ 11·3	2·86	+ 15·5
701	—	—	— 0·29	+ 0·28	0·45	— 8·5	630	—	—	2·18	+ 10·1	2·82	+ 16·9

Nach unserer jetzigen Auffassung hängt das Leitvermögen einer Elektrolytlösung von dem elektrolytischen Reibungswiderstand der Lösung und der Dissociation des Elektrolyten ab, diese aber steigen und fallen für verschiedene Lösungsmittel mit dem Steigen und Fallen der Viskosität der Lösungsmittel und ihrer Dielektrizitätskonstanten[2]). Will man den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf den Temperaturkoeffizienten der Elektrolytleitfähigkeit erörtern, so kommen deshalb in erster Linie hierfür die Änderungen der genannten Eigenschaften mit der Temperatur in Betracht. Im folgenden haben wir aus den Angaben der Literatur die betreffenden Temperaturkoeffizienten berechnet.

[1]) Dissertation. Erlangen 1901.

[2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 531 (1894).

Viskosität η und Fluidität $\Phi = \frac{1}{\eta}$.

Tabelle 8.

	Aceton			Methylalkohol		
t	0°	20°	40°	0°	20°	40°
$\eta \cdot 10^3$ [in Dynen][1])	3·94	3·225	2·68	8·13	5·91	4·505
$\Phi = \frac{1}{\eta}$	253·8	310·0	373·2	123·0	169·2	222·0
$\frac{\Delta\Phi}{\Delta t \cdot {}^1/_2(\Phi_1 + \Phi_2)} \cdot 10^2$ (0—40°)		+ 1·08			+ 1·44	

	Äthylalkohol			Wasser		
t	0°	20°	40°	0°	20°	40°
$\eta \cdot 10^3$ [in Dynen][1])	17·70	11·92	8·275	17·78	10·02	6·54
$\Phi = \frac{1}{\eta}$	56·49	83·89	120·9	56·23	99·82	152·9
$\frac{\Delta\Phi}{\Delta t \cdot {}^1/_2(\Phi_1 + \Phi_2)} \cdot 10^2$ (0—40°)		+ 1·82			+ 2·31	

Dielektrizitätskonstante D (für $\lambda = \infty$, bzw. > ca. 10^4 cm).

Tabelle 9.

Aceton		Methylalkohol		Äthylalkohol		Wasser	
t	D	t	D	t	D	t	D
— 80°	33·8 (*A.*)	— 50°	45·3 (*A.-S.*)	— 40°	35·3 (*A.-S.*)	0°	88·23 (*D.*)
0	26·6 (—)	0	35·0 (— —)	0	28·4 (— —)	12	83·8 (*D.*)
+ 1	23·3 (*W.*)	0	34·9 (*W.*)	+ 1·5	28·8 (*W.*)	17	80·88 (*H.*)
22	21·2 (*W.*)	+ 13·4	35·36 (*L.*)	14·4	26·49 (*L.*)	18·0	81·1 (*T.*)
		16	32·4 (*W.*)	18·5	25·4 (*W.*)		
				20·0	25·8 (*A.-S.*)		
				49·2	20·8 (*W.*)		
$\frac{\Delta D}{\Delta t \cdot {}^1/_2(D_1 + D_2)} \cdot 10^2$	— 0·449[2])		— 0·465[2])		— 0·738[2])		— 0·511[3])

Aus diesen Zahlen lassen sich unmittelbar folgende Schlüsse ziehen:

1. Wasser. Von den benutzten Lösungsmitteln hat Wasser den höchsten Temperaturkoeffizienten der Fluidität; die Abnahme seiner Di-

[1]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **185 A**, 397 (1894). Landolt-Boernsteins Tabellen 77. III. Aufl. 1905.

[2]) Aus Waldens Zahlen berechnet. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 70, 569 (1910). Für die andern angeführten Zahlen, die sich auf Messungen von Abegg und Seitz (*A.-S.*), Landolt und Jahn (*L.*), Drude (*D.*), Turner (*T.*) und Heerwagen (*H.*) beziehen, Literaturstellen in Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen. 3. Aufl. 1905. Tafel 239.

[3]) Aus den Zahlen von Drude und Heerwagen berechnet.

elektrizitätskonstante mit der Temperatur hingegen liegt zwischen der der beiden Alkohole, sie ist nur um ein wenig grösser als die des Methylalkohols und auch die des Acetons. Daher muss der Einfluss der Fluiditätssteigerung beim Wasser gegenüber den andern Lösungsmitteln das Übergewicht gewinnen: ein und derselbe Elektrolyt wird, in Wasser gelöst, einen höhern Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ergeben müssen, als in den andern Lösungsmitteln.

2. Alkohol. Beim Äthylalkohol nimmt die Fluidität mit der Temperatur viel mehr zu als beim Methylalkohol, aber die Dielektrizitätskonstante nimmt beim Äthylalkohol um so mehr ab. Der Endeffekt wird sein, dass der gleiche Elektrolyt, einmal in Methylalkohol, einmal in Äthylalkohol gelöst, in beiden Fällen nahezu gleichen Anstieg seiner Leitfähigkeit mit der Temperatur aufweisen wird.

3. Aceton. Hierbei findet sich der kleinste Temperaturkoeffizient der Fluidität; die Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur ist ungefähr die gleiche wie beim Methylalkohol. Also wird der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit eines und desselben Elektrolyten in Acetonlösung stets bedeutend kleiner sein müssen als im Methylalkohol und, mit Beziehung auf das unter 2. Gesagte, auch viel kleiner als im Äthylalkohol.

Diese Schlüsse bestätigen sich, wie Tabelle 7 zeigt, durch direkte Beobachtung.

Der Einfluss der Verdünnung auf den Temperaturkoeffizienten ist bei den drei Elektrolyten nicht sehr hervortretend. Gegenüber der annähernden Konstanz in wässeriger Lösung findet sich bei den organischen Lösungsmitteln im allgemeinen eine Tendenz zum Wachsen der Koeffizienten mit steigender Verdünnung[1]).

Das Auftreten negativer Temperaturkoeffizienten in wässerigen Lösungen führt Arrhenius[2]) darauf zurück, dass hierbei eine in speziellen Fällen auftretende Abnahme des Dissociationsgrads mit der Temperatur den Einfluss der mit steigender Temperatur stets wachsenden Wanderungsgeschwindigkeit kompensiere, bzw. überkompensiere. Man wird in der Annahme nicht fehlgehen, dass auch in nichtwässerigen Lösungen dies der Grund für die negativen Temperaturkoeffizienten sei.

Aus den nach der van 't Hoffschen Reaktionsisochore abgeleiteten Dissociationswärmen der betreffenden Elektrolyte hat Arrhenius (a. a. O.) dann weiter die Temperaturpunkte annähernd berechnet, bei denen ein

[1]) Vgl. hierzu Jones und Veazey, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 663 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 112 (1889).

solches Maximalleitvermögen in wässeriger Lösung sich zeigen muss. Diese Temperaturen liegen allgemein ziemlich hoch und dabei um so höher, je stärker die Dissociation des betreffenden Elektrolyten ist. So berechnet Arrhenius für die schwächere Dichloressigsäure den Umschlagspunkt bei 81°, für das Kupfersulfat mittlerer Dissociation bei 151°, für die starken Elektrolyte Salpetersäure, Natriumchlorid und Natriumhydroxyd die Temperaturen 668, bzw. 808 und 882°.

Demgegenüber ist es immerhin bemerkenswert, dass beim Kobaltchlorid die negativen Temperaturkoeffizienten in organischen Lösungsmitteln schon bei so niedrigen Temperaturen (bei ca. 30° in der äthylalkoholischen, bei ca. 20° in der Acetonlösung) in Erscheinung treten. Dies wird damit zusammenhängen, dass solche Lösungsmittel die Dissociation der Elektrolyte überhaupt sehr herabdrücken. Ist die Geringfügigkeit der Dissociation wirklich die Veranlassung, so wird bei einem und demselben Elektrolyten der Wendepunkt des Leitvermögens bei verschiedenen Lösungsmitteln um so niedriger liegen müssen, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. In der Tat findet er sich beim Kobaltchlorid in Aceton ($D = 21{\cdot}9$) um 10° niedriger als in Äthylalkohol ($D = 26{\cdot}4$), während in der Lösung in Methylalkohol ($D = 35{\cdot}4$) bei der höchsten Beobachtungstemperatur von 45° ein Maximalpunkt sich überhaupt noch nicht hat ausbilden können. — Im Einklang hiermit stehen die Beobachtungen von Cattaneo[1]), der bei einer Reihe schwacher, in dem sehr schwach dissociierenden Äther ($D = 4{\cdot}3$) gelöster Elektrolyte bereits von 0° an bis zu 25° überall nur Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur antraf.

Neben diesem deutlich zutage tretenden Einfluss der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel werden für Grösse und Gang der Temperaturkoeffizienten der Elektrolyte noch andere Momente bestimmend sein, wie sie insbesondere von Jones[2]) und seinen Mitarbeitern experimentell behandelt und in seiner Solvattheorie zum Ausdrucke gebracht sind. — Eine völlige Aufklärung der verwickelten Erscheinung setzt möglichste Ausdehnung des direkten Beobachtungsmaterials voraus; wir haben unsererseits entsprechende Versuchsreihen mit organischen Basen und Säuren bekannter Konstitution in Angriff genommen.

[1]) Beibl. Ann. d. Physik **17**, 1085 (1893); vgl. hierzu auch, über $FeCl_3$ in verschiedenen Medien, Kahlenberg u. Lincoln, Journ. of Phys. Chem **3**, 28 (1898), und Lincoln, ibid. 466.

[2]) Vgl. u. a. Jones und Veazey, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 646, 688 (1908).

Bonn, chemisches Institut der Universität.

Die Wärmeausdehnung wässeriger Salzlösungen.

Von

Alfons Davidts.

(Mit 21 Figuren und 4 Übersichtstabellen im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 11.)

I. Einleitung.

Die letzten direkten Messungen über die Wärmeausdehnung wässeriger Salzlösungen sind im Jahre 1895 angestellt worden von S. De Lannoy[1]) und Carl Forch[2]), indem sie das Studium des Ausdehnungskoeffizienten wässeriger Salzlösungen zum Gegenstand ihrer Untersuchungen wählten. Die Eigenschaft, ein erschöpfendes Charakteristikum für die Wärmeausdehnung zu sein, besitzt der Ausdehnungskoeffizient seiner Begriffsbestimmung nach aber offenbar nur dann, wenn er für jeden beliebigen Temperaturpunkt bestimmt ist. Streng genommen liefert also die allgemein übliche Methode seiner Bestimmung, indem man ein Temperaturintervall von mehreren Graden heranzieht, gar nicht den wahren Ausdehnungskoeffizienten für irgend eine bestimmte Stelle in diesem Intervall, sondern nur einen Mittelwert für ebendieses Intervall. Da auch De Lannoy und Forch diese Methode, wenn auch mit erheblichen Verfeinerungen, anwenden, darf es uns nicht Wunder nehmen, dass es ihnen nicht gelungen ist, „irgend welche Gesetzmässigkeit zwischen dem thermischen Verhalten und andern physikalischen Eigenschaften der untersuchten Lösungen aufzustellen“[3]), insofern nämlich derartige Eigenschaften an einen ganz bestimmten Temperaturpunkt gebunden sind.

Die Resultate der beiden Arbeiten, die zu ähnlichen früheren Untersuchungen von M. C. Despretz[4]), M. L. Frankenheim[5]), I. Plücker und H. Geissler[6]), P. Kremers[7])[8])[9])[10]), G. Th. Ger-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 443 (1895).
[2]) Wied. Ann. **55**, 100 (1895).
[3]) Forch, S. 120.
[4]) Ann. Chim. Phys. [2] **70**, 24, 47 (1839).
[5]) Pogg. Ann. **72**, 422 (1847).
[6]) Pogg. Ann. **86**, 238 (1852).
[7]) Pogg. Ann. **100**, 394 (1857).
[8]) Pogg. Ann. **104**, 133 (1858).
[9]) Pogg. Ann. **105**, 360 (1858).
[10]) Pogg. Ann. **108**, 115 (1859).

lach[1]), F. Rossetti[2]), C. Marignac[3]), M. P. De Heen[4]), C. Bender[5]) und G. J. W. Bremer[6]) ein wertvolles Ergänzungsmaterial[7]) liefern, scheinen für die Physiker Grund genug gewesen zu sein, die Frage nach der thermischen Ausdehnung als dahin gelöst anzusehen, dass ihr Verlauf ein ganz regelmässiger sei, und dass die bekannte Formel[8]):

$$V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \cdots) = \varphi(t),$$

in der V_t das durch die Erwärmung des Volumens V_0 um t^0 resultierende Volumen darstellt, die Verhältnisse bei der Wärmeausdehnung klar wiedergebe (wenn man für konzentrierte Lösungen zwischen 0 und 100° zwei, für verdünnte Lösungen auch drei und vier Koeffizienten berücksichtigt). Bei einer Durchsicht der einschlägigen Literatur seit 1895 sind mir wenigstens keine direkten Untersuchungen über thermische Ausdehnung begegnet[7]). Die Solvattheorie — oder Hydrattheorie, wie man sie bislang spezialisierend nannte —, die vielleicht den Anstoss zu einer neuen derartigen Arbeit hätte geben können, hatte durch die in mancher Hinsicht berühmt gewordenen Verhandlungen über die Theorie der Lösungen auf der Versammlung der British Association for the Advancement of Science 1890 zu Leeds[9]) einen empfindlichen Stoss erlitten, und die elektrolytische Dissociationstheorie, zu der sich nun mit wenigen Ausnahmen die Physiker bekannten, lenkte das Hauptinteresse auf das exakte Studium anderer Eigenschaften der Lösungen. Neuere Arbeiten nun aber gerade in dieser Richtung — so die über Gefrierpunktserniedrigung und Absorptionsspektren der Lösungen namentlich von Harry C. Jones und seinen Mitarbeitern[10]), Messungen von R. J. Holland[11]), D. Isaachsen[12]),

[1]) G. Th. Gerlach, Salzlösungen, 1859, Freiberg (Engelmann).

[2]) Ann. Chim. Phys, [4] **17**, 375 (1869).

[3]) Ann. Chim. Phys. [4] **22**, 385 (1871); Lieb. Ann. Suppl. **8**, 364 (1872).

[4]) Mém. couronnés et autres de l'Acad. Roy. de Belg. **31** (1880).

[5]) Wied. Ann. **22**, 179 (1884).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 423 (1889).

[7]) Siehe die Ergänzungsliteratur S. 354.

[8]) Teils aus theoretischen, teils aus Gründen der Rechnungsvereinfachung haben viele Forscher, wie Mendelejeff, De Heen, Grimaldi, Heilborn, Avenarius und andere mehr, auch noch andere Formeln für die Funktion $V = \varphi(t)$ vorgeschlagen; dieselben sind aber, wie De Lannoy feststellt, bei ihrer Anwendung auf Lösungen nicht besser als die gewöhnliche, empirische Formel.

[9]) Bericht von W. Ostwald siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 378—426 (1891).

[10]) Bibliographie siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 379—381 (1910).

[11]) Wied. Ann. **50**, 349 (1893).

[12]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 145 (1891).

P. Sack[1]), J. Trötsch[2]), H. Ley[3]) und die im hiesigen physikalischen Institute über elektrolytische Leitfähigkeit ausgeführten Untersuchungen von J. Hamacher[4]), Arbeiten über Farbänderungen von Lösungen von G. N. Lewis[5]), eine Arbeit von E. W. Washburn[6]) und ebenfalls im Bonner physikalischen Institute angestellte Dampfdichtebestimmungen von W. Geller[7]) — machen es wahrscheinlich, dass wir die Theorie der elektrolytischen Dissociation, die allein nicht imstande ist, die dort beobachteten Erscheinungen zu erklären, durch die Theorie der Solvation der Ionen und Moleküle ergänzen müssen.

Hamacher untersucht die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur und findet, dass sie sich nicht streng funktionell mit dieser ändert, sondern nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen einen regelmässigen Verlauf nimmt. Da diese Temperaturgrenzen annähernd mit den Umwandlungspunkten der Hydrate in gesättigten Lösungen zusammenfallen, so liegt die Vermutung nahe, dass ebendiese Hydrate innerhalb jener Grenzen auch in verdünnteren Lösungen bestehen und mit steigender Temperatur an den Grenzen durch teilweise Abspaltung des Hydratwassers in die in dem nächsten Intervall existenzfähigen (siehe S. 328) übergehen. Auch die übrigen genannten Arbeiten weisen, soweit sie sich mit Eigenschaften der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur beschäftigen, Analoga auf. An jenen Grenzen finden also höchstwahrscheinlich molekulare Umlagerungen (siehe S. 328) statt, und die Frage liegt nahe, ob diese sich nicht wie bei den verwandten chemischen Prozessen (oder sind sie überhaupt selber nicht auch solche?) auch räumlich bemerkbar machen, ob also die Wärmeausdehnung nicht entgegen den Ansichten auf Grund der eingangs genannten Arbeiten doch an diesen Punkten ein anomales Verhalten zeigt.

Solche Unregelmässigkeiten in der Wärmeausdehnung wässeriger Salzlösungen hatten nun in der Tat schon D. Mendelejeff[8]), S. U.

[1]) Wied. Ann. **43**, 212 (1891).

[2]) Wied. Ann. **41**, 259 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 77 (1897).

[4]) Elektrolytische Leitfähigkeit und Hydratation in ihrer Beziehung zur Temperatur. Diss. Bonn 1910.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 224 (1905); siehe auch E. Baur [F. Ahrens, Samml. chem. Vortr. **8**, 456 (1903)].

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 513 (1909).

[7]) Über Dampfspannung von Salzlösungen. Diss. Bonn 1911.

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 275 (1887).

Pickering[1]) und S. Lupton[2]) entdeckt; ihre Resultate wurden zwar stark angefochten, sind aber doch im letzten Grunde unwiderlegt geblieben.

Die Frage nach der thermischen Ausdehnung wässeriger Salzlösungen war somit offen geblieben, und es verlohnte sich wohl der Mühe, ihr näher zu treten, zumal da sie durch den Aufschwung der Solvattheorie in den letzten Jahren wieder akut geworden war.

II. Versuchsmethode.

Es war vorauszusehen, dass die Abweichungen vom normalen Verhalten, falls sie überhaupt vorhanden waren, ganz minimale sein würden, denn sonst hätten sie bei der bislang erreichten grossen Empfindlichkeit der dilatometrischen Messungen längst gefunden werden müssen; ich musste daher versuchen, die Genauigkeit womöglich noch zu vergrössern. Ferner war aber auch anzunehmen, dass solche Unregelmässigkeiten für jede einzelne Lösung an einen ganz bestimmten Temperaturpunkt gebunden waren, und daher durfte ich mich, wie eingangs erörtert, nicht auf die Bestimmung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten beschränken, sondern musste im Gegenteil in möglichst kleinen Temperaturintervallen die Ausdehnung selber messen.

Der zu diesem Zwecke gebaute Apparat ist prinzipiell ähnlich den bisher angewandten: An ein Gefäss, das die zu untersuchende Lösung aufnehmen soll, ist eine Kapillare angesetzt; der jeweilige Stand des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare gibt ein Mass für das Volumen der Lösung. Die Empfindlichkeit meines Apparats ist indessen weitaus grösser als die grösste bislang erreichte. Aus der folgenden Tabelle ist dies ersichtlich:

	A	B	C	D	E
Gerlach	$1 . 10^{-4}$	60 ccm[3])	0·2°	0·2°	5°
Bremer	$5 . 10^{-5}$	6 ccm	0·2°	—	—
Forch	$3{\cdot}8 . 10^{-5}$	56 ccm	0·2°	5°	5°
De Lannoy	$2 . 10^{-5}$	4—5 ccm	0·1°	0·24°	4—5°
Marignac	$7 . 10^{-6}$	15—28 ccm	0·1°?	0·32°	5—6°
Drecker	$6 . 10^{-6}$	—	0·02°	7°	8°
Plücker und *Geissler*	$1 . 10^{-6}$ [4])	—	0·02°	0·02°	0·05—0·1°
Davidts	$1 . 10^{-6}$	150 ccm	0·01°	0·01°	0·01 u. 0·1°[5])

[1]) Chem. News **59**, 248—249 (1889), Nr. 48 und 49.

[2]) Phil. Mag. [5] **31**, 418 (1891).

[3]) Etwa 1000 Gran.

[4]) Nach den Angaben der Verfasser ist dann aber das Einstellen des Fadens infolge Kapillarwirkung unsicher.

[5]) 0·1° für Vorversuche.

Unter A ist der Bruchteil des Gefässvolumens B verzeichnet, der einem Teilstriche an der Kapillare entspricht, unter C die Gradeinteilung des angewandten Thermometers, unter D das kleinste und unter E das durchschnittlich beobachtete Temperaturintervall.

Diese Vergrösserung der Empfindlichkeit wurde ermöglicht durch wesentliche Abänderungen der bislang angewandten Dilatometermethode:

Da es mir hauptsächlich darauf ankam, die Art der Wärmeausdehnung zu messen, habe ich von vornherein darauf verzichtet, ihre absolute Grösse festzustellen, und zwei getrennte Bäder angewandt; die Kapillare befand sich dabei in einem gesonderten Bad, das stets auf Wasserleitungstemperatur gehalten wurde.

Um ferner das Temperaturintervall einer Messung beliebig gross nehmen zu können, brachte ich zwischen Kapillarröhre und Gefäss eine „Seitenröhre" an, durch die ich beliebige Mengen der Lösung in der Kapillare absaugen konnte. Die Vorkehrung hat folgenden Sinn: Wenn sich infolge der Erwärmung der Lösung der Flüssigkeitsfaden in der Kapillare allmählich vorschiebt, so wird schon nach relativ geringer Temperatursteigerung die Kapillare ihrer ganzen Länge nach mit Flüssigkeit angefüllt sein; mittels der Seitenröhre kann dann ein geringer Anteil der Lösung abgesaugt werden, so dass sich der Flüssigkeitsfaden in der Kapillare wieder zurückschiebt, und derselbe Apparat also auch bei weiterer Temperatursteigerung zum Messen der Ausdehnung angewandt werden kann. Ist die Kapillare nach einer gewissen Temperaturerhöhung dann wieder mit Flüssigkeit angefüllt, so wird wieder ein Anteil der Lösung abgesaugt, und dieses Verfahren wird bei weiterer Temperaturerhöhung wiederholt, so oft es erforderlich ist.

Durch das wiederholte Absaugen der Flüssigkeit kommt freilich wieder ein quantitativer Fehler in die Messungsreihen hinein, da zum Schluss eines Versuchs der gesamte Betrag des Volumens, um den sich das ursprüngliche Volumen ausgedehnt hat, nicht mehr vorhanden ist, die abgelesene Ausdehnung bei allen höhern Temperaturen also ein wenig zu klein ausfällt. Jedoch mag nochmals betont werden, dass ich lediglich qualitative Messungen beabsichtigte, und so konnte selbstredend auch von einer Berücksichtigung der Ausdehnung der Gefäss- und Röhrenwände nicht die Rede sein.

III. Apparat.

a) **Hauptteile:** In Fig. 1 erkennt man ohne weiteres die beiden getrennten Bäder; der grosse Behälter H_1 auf der linken Seite stellt das eine Bad dar, dessen Temperatur gesteigert wird. Vom rechten

obern Ende dieses Behälters H_1 verläuft horizontal bis zum äussersten Ende rechts das zusammengesetzte System H_2; es stellt das andere Bad dar, welches stets auf Wasserleitungstemperatur gehalten wird. H_2 besteht aus zwei Teilen: am rechten äussern Ende befindet sich der oben offene Behälter J, der in der Fig. 2 perspektivisch-schematisch noch einmal skizziert ist, und zwischen J und dem Bad H_1 ist der weite Glaszylinder $G—G$ angebracht.

Im Bade H_1 befindet sich das Dilatometergefäss A, das mit dem Hahn I versehen ist. An A ist die Röhre B angesetzt, die bei a aus dem Bade H_1 in das Bad H_2 übertritt und hier zunächst mit der Kugel C verbunden ist; an C hinwiederum sind die Dilatometerkapillare D und die Seitenröhre E angeblasen, die im Glaszylinder G parallel verlaufen. Die Kapillare D tritt aus G nach aussen, während die Seitenröhre E an dieser Stelle (b) in den Behälter J eintritt und hier im Hahne II endigt. — Zu den Hauptteilen des Apparats gehört dann noch die in Millimeter eingeteilte Glasskala F, die im Zylinder G hinter der Kapillare D befestigt ist. (In der Fig. 1 ist sie zwischen der Kapillare D und der Seitenröhre E gezeichnet.)

b) **Bad des Dilatometergefässes:** Das Bad H_1 besteht aus drei ineinandergesetzten zylindrischen Gefässen K (Eisenblech), L (Eisenblech) und M (Zink), die oben offen und unten etwas ausgebaucht sind; der Zwischenraum zwischen L und M ist mit Streusand und der zwischen K und L mit Luft angefüllt. Ursprünglich benutzte ich nur zwei Zylinder, deren Zwischenraum von Luft erfüllt war und von unten durch Bunsenbrenner erwärmt wurde; mit diesem Badgefässe konnte ich jedoch keine befriedigende Temperaturkonstanz erzielen. Nach vielen Versuchen erwies sich die obige Zusammenstellung als die denkbar günstigste. Durch den äussern Luftmantel $K—L$ wurde eine möglichst gleichmässige Erwärmung des innern Sandmantels $L—M$ erreicht; dabei war die Ausbauchung der Zylinder sehr zweckmässig. Der Rührer N stand nicht genau vertikal, damit in der Wasserbewegung sich kein stationärer Zustand ausbildete; zum gleichen Zwecke waren auch die sechs vierteiligen Schaufeln asymmetrisch[1]) übereinander angebracht. Eine zweimalige Umdrehung in der Sekunde wirbelte das Wasser schon sehr stark auf.

Zur Erwärmung genügt eine ganz schwach brennende russende Bunsenflamme, die mit einem Zylinder aus Marienglas versehen ist. Wichtig für eine gleichmässige Temperatursteigerung ist ein um die Flamme angebrachter Asbestmantel, der den Luftzug von aussen abhält;

[1]) In der Figur sind der Deutlichkeit halber nur zwei Flügel jeder Schaufel gezeichnet.

sein Durchmesser wurde dem des Zylinders K gleich gewählt. Eine Hauptbedingung dafür ist ferner, wie sich sehr bald herausstellte, darin gegeben, dass die Zimmertemperatur nicht allzu weit hinter der Badtemperatur zurückbleiben darf. Als ich ursprünglich in der Nähe von 60° Messungen bei einer Zimmertemperatur von etwa 20° vornahm, erhielt ich überhaupt keine verwendbaren Resultate; erst als durch mehrere auf dem Fussboden brennende Bunsenflammen die Zimmertemperatur auf 35 bis 45° gebracht wurde, fielen die Messungen bei 60° denen bei 20° analog aus.

Um endlich die Wärmestrahlung nach oben möglichst zu dämpfen, wird das Bad, wenn alle Teile des Apparats fixiert sind, sorgfältig mit Asbestplatten S bedeckt. — Die Glasröhre, die den Zutritt des Wasserleitungswassers durch das Bad H_1 hindurch zum Zylinder G vermittelt, ist mit Gummischläuchen q dick isoliert, damit die Wasserleitungs- und Badtemperatur in H_1 sich möglichst wenig beeinflussen.

c) **Kapillare**: Die Kapillarwirkung beeinträchtigte ursprünglich die Messungen in beträchtlichem Masse, und die erhaltenen Resultate waren damals absolut unbrauchbar. Die Kapillarwirkung ist praktisch gänzlich ausgeschaltet, wenn das Gefässvolumen etwa 150 ccm[1]) und der Kapillarradius etwa 0·15 bis 0·25 mm betragen. Die mit dieser weiten Kapillare erzielte Genauigkeit ist immer noch ganz bedeutend, da etwa 3 bis 4 mm Fadenverschiebung einer Temperaturerhöhung um $^1/_{100}$° entspricht.

Die Eichung der Kapillare geschah in der Weise, dass ich einen etwa 1 cm langen Quecksilberfaden hineinbrachte und dessen Länge beim Nullpunkte der Skala als normale Länge wählte; durch Verschieben des Fadens nach dem offenen Ende der Kapillare zu und Messen seiner jeweiligen Länge ungefähr pro Millimeter erhielt ich eine erste Korrektionstabelle, die ich dann durch eine ebensolche zweite Messung mit einem ungleich längern Faden kontrollierte. Die jeweilige Abweichung von seiner normalen Länge wurde zu der Summe der vorherigen Abweichungen algebraisch addiert. So erhielt ich für die am meisten benutzte Kapillare (Durchmesser = 0·4364 mm) eine Tabelle, der ich die der beigefügten Forchschen Tabelle entsprechenden Werte entnehme:

Beim Skalenstrich		0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
beträgt die Korrektion in Millimetern	*Forch* I	+ 0·00	+ 0·70	2·08	2·98	3·21	2·94	1·54	+ 0·37	— 0·19	— 0·01	—	—	—
	Forch II	± 0·00	+ 0·77	2·14	2·98	3·27	2·99	1·62	+ 0·40	— 0·08	± 0·00	—	—	—
	Davidts I	± 0·00	+ 0·1	0·0	0·2	0·5	0·7	1·2	1·6	1·8	2·6	2·9	3·9	3·2
	Davidts II	—	—	—	0·2	0·4	0·7	1·2	1·5	1·8	2·7	3·0	3·9	3·2

[1]) Bei einer Wasserbestimmung waren auch gut 500 ccm.

d) **Thermometer**: Zu den Temperaturmessungen standen mir fünf Thermometer zur Verfügung, zwei in $^1/_{100}{}^0$ geteilte Beckmannsche Thermometer, ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes und zwei in $^1/_1{}^0$ geteilte. Letztere dienten zur rohen Einstellung der Beckmannschen Thermometer und zur Temperaturmessung des Wasserleitungswassers und der Zimmerluft, während das $^1/_{10}{}^0$-Thermometer, das beständig im Bade H_1 war, die genaue Einstellung des jeweiligen $^1/_{100}{}^0$-Thermometers vermittelte. Die Ablesungen geschahen mit Hilfe einer grossen Lupe T, und zwar war dieselbe vertikal verschiebbar und so angebracht, dass die Vergrösserung die Thermometerskala ebenso gross erscheinen liess wie die Skala der Kapillare; auf diese Weise konnte das Auge beide mit der gleichen Annäherung ablesen. Damit das Beckmannsche Thermometer sich möglichst rasch einstellte, war ein Wagnerscher Hammer P vorgesehen, der es beständig rüttelte; durch einen bequem auf dem Tisch angebrachten Stromunterbrecher konnte er bei jeder Temperaturablesung für beliebig kurze Zeit ausgeschaltet werden.

e) **Allgemeine Bemerkungen (im besondern Fehlerquellen):** Um beim Messen keine parallaktischen Fehler zu begehen, hatte ich mir bei Köhler-Leipzig eine Ablesevorrichtung ähnlich den bei Beckmannschen Thermometern üblichen anfertigen lassen.

Die Hähne waren ursprünglich mit Ramsayfett gedichtet; dasselbe erwies sich als sehr unzweckmässig, da die Hähne bei höheren Temperaturen, besonders als ich mit $CaCl_2$ arbeitete, undicht wurden. Ich musste mich also nach einem andern Dichtungsmittel umsehen. Merkwürdigerweise leistete eine Mischung von Ramsayfett mit Stearin und Tierschmalz ebenso gute Dienste wie die von Mendelejeff angegebene Mischung aus Wachs, Kolophonium und Eisenoxyd. Indem ich dann noch die so gedichteten Hähne mit straffen Gummibändern anpresste, konnte ich feststellen, dass die Dichtungen vollkommen waren.

Um mich zu vergewissern, wie die Temperaturverhältnisse in der Schicht zwischen den beiden Bädern gestaltet waren, führte ich durch einen dritten auf G passenden Gummistopfen eine beiderseitig verschlossene, mit Wasser gefüllte Glasröhre k (siehe Fig. 3); diese war so weit gewählt, dass ich ein Thermometerchen l mit sehr kleiner Quecksilberkugel an einem dünnen, durch die Stopfen m (auf k) und n (auf G) gehenden Draht r darin bequem verschieben konnte. Ich erhitzte das Wasser des Bades H_1 auf 60°; das Wasserleitungswasser hatte eine Temperatur von 13°. Dabei zeigte sich, dass sich der Temperaturabfall des Wassers im Glasrohre k vollkommen im Bereiche des Stopfens auf G vollzog. Im eigentlichen Apparate war die Röhre B

die das Dilatometergefäss A mit der -kapillare D verband, an dieser Stelle (a) weitkapillar verengt; hier fand der Temperaturabfall also erst recht innerhalb des Stopfens von G statt; denn der obige Versuch zeigte, dass der Temperaturabfall lediglich durch die Wärmeverhältnisse des Stopfens bedingt war. Eine Beeinflussung meiner qualitativen Messungen durch diesen Temperaturabfall war also nicht vorhanden, und in quantitative würde er keine grossen Fehler hineintragen.

Eine geringfügige Fehlerquelle wäre vielleicht in dem Schwanken der Wasserleitungstemperatur zu suchen; diese stieg meistens sehr langsam bis zum Spätnachmittag stetig an, um dann am Abend wieder eben so langsam stetig zu sinken. Selbstverständlich übt die Volumänderung der in aC, C und E befindlichen Lösung durch diese Temperaturänderung auf den Fadenstand einen Einfluss aus, der bei quantitativen Messungen der Gesamtausdehnung zu berücksichtigen wäre; derselbe kommt aber für die Art meiner qualitativen Messungen nicht in Betracht.

Das Gleiche gilt für eine andere Fehlerquelle meines Apparates. Bei jeder einzelnen Messung pro $0{\cdot}01^0$ wird nur die Ausdehnung desjenigen Teiles der Lösung beobachtet, der sich im Bade H_1, also im Dilatometergefäss A und der Röhre B bis zur Stelle a befindet. Der Betrag des Volumens, um den sich dieser Teil der Lösung ausdehnt, geht in das Bad H_2 über und vergrössert den Kapillarfaden; er unterliegt nun aber nicht mehr der Erwärmung. Wenn also der Kapillarfaden kurz vor dem Absaugen sehr lang ist, so ist die beobachtete Ausdehnung etwas zu klein, da der Kapillarinhalt nicht mit erwärmt wird. Indessen beeinflusst diese Fehlerquelle selbst den wahren Ausdehnungskoeffizienten nur in der Weise, dass die fünfte Dezimale unsicher wird, wie man aus der Empfindlichkeitstabelle, S. 306, ersehen kann.

Wenn ich die Messungen unterbrach, so wurde stets zunächst noch so lange erwärmt, bis die Lösung aus der Kapillare tropfte, und dann wurde eine mit Lösung gleicher Konzentration gefüllte Pipette U angesetzt, damit bei eventuellem Rückgang der Temperatur die Kapillare stets mit Lösung gefüllt blieb. Die Kapillare an der Pipette verhinderte eine Änderung der Konzentration.

Die Dimensionen meines Apparats sind folgende:

Gefäss A: variabel; meistens etwa 150 ccm;
Röhren B und E: innerer Durchmesser: 2·5 mm;
Kapillarverengerung bei a: 1 mm;
Kugel C: Durchmesser: 2·5 cm;

Kapillare D: Länge: 110 cm; Durchmesser: 0·4364 mm;
Zylinder G: Länge: 112 cm; Durchmesser: 5 cm;
Behälter J: Länge: 31 cm; Höhe: 8 cm;
Bad H_1: M: Durchmesser: 27 cm; Höhe: 33 cm;
L: Durchmesser: 31 cm; Höhe: 35 cm;
K: Durchmesser: 35 cm; Höhe: 39 cm;
Abstand der Rührerschaufeln: 4 cm; Rührerumdrehung: 2 × pro Sekunde;
Öffnung in K, L, M: Durchmesser: 6 cm;
Inhalt nach dem Zusammenstellen des Apparats: etwa 18 Liter.

IV. Temperatur- und Ausdehnungsbestimmungen.

Dank der günstigen Zusammenstellung der Badwände ist bei sämtlichen Messungen die Temperatur in einer äusserst befriedigenden Weise konstant geblieben, bzw. ihr Gang war ein durchaus regelmässiger. Falls die Aussentemperatur nicht zu sehr von der Badtemperatur verschieden war, bei den höchsten Messungen (60°) also höchstens um 15°, was ich ja oben schon als Haupterfordernis gekennzeichnet habe (siehe S. 309), so ging bei kleiner Bunsenflamme das Thermometer sehr langsam vollkommen stetig voran, und zwar bei den Hauptmessungen durchschnittlich in 7·5 Minuten um 10 Hundertstelgrade. Überliess ich das Bad sich selber, ohne weiter zu erwärmen, so ging bei einer Differenz der Bad- und Zimmertemperatur von etwa 10° das Thermometer zunächst noch langsam voran, blieb dann ohne Schwankung etwa 10 Minuten lang stehen, und erst darauf begann es langsam zu sinken, um dann stetig weiter zu fallen, in rund einer Minute um ein Hundertstelgrad. So war es beispielsweise in einer Nacht von 12 Uhr 15 Minuten, wo es dieses Maximum erreicht hatte, bis zum andern Morgen 7 Uhr 45 Minuten, also in 450 Minuten, bei 35° um 4·32° gefallen.

Diese vorzügliche Temperaturkonstanz hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn die Messungen des Volumens an der Kapillare dieselbe Stetigkeit der Volumausdehnung nachweisen. An allen später folgenden Tabellen wird man diese vorzügliche Stetigkeit erkennen.

Aus mir unbekannten Gründen machte sich bei den Messungen die Kapillarwirkung gelegentlich doch noch bemerkbar, indem der Flüssigkeitsfaden bei steigender Temperatur plötzlich still stand und

dann erst nach einiger Zeit plötzlich vorschoss. Mit den festgestellten Abnormalitäten in der Volumausdehnung hat ein solches Verhalten des Fadens nichts zu tun, denn er nahm dann schon nach einer Minute höchstens genau diejenige Stellung ein, die er bei normaler Ausdehnung an dieser Stelle einnehmen musste. Ausserdem aber zeigte sich ein solcher Punkt bei einer Parallelmessung nicht, und überhaupt: nur dann wurde ein Punkt als abnormal angesehen, wenn er sich in mehreren Parallelmessungen zeigte.

Es wäre natürlich sehr wünschenswert gewesen, die Messungen sowohl bei steigender als bei fallender Temperatur auszuführen. Ich habe versucht, auch bei fallender Temperatur zu messen, indem ich die gefüllte Pipette mittels eines grösseren Gummistücks, das zum Teil mit Quecksilber gefüllt war, mit der Kapillare verband, aus dem Verbindungsstücke einen kleinen Quecksilbertropfen in die Kapillare brachte und dessen Rückgang beobachtete. Sobald er in die Nähe des Nullpunkts der Skala kam, brachte ich einen neuen Tropfen ein und wiederholte mit diesem dieselbe Messung u. s. f. In der Kugel *C* sammelte sich das gesamte Quecksilber zu einem grossen Tropfen, der nach den Messungsreihen sehr leicht zu entfernen war. Ich erhielt auch wieder Unregelmässigkeiten in der Kontraktion; aber in Parallelmessungen zeigten sich dieselben an ganz verschiedenen Punkten. Als ich dann zufällig einmal pro 1° einen Tropfen in die Kapillare brachte und die sämtlichen Tropfen nebeneinander mass, stellte es sich heraus, dass sie bei derselben Temperatur ganz verschieden schnell wanderten. Diese Erscheinung liess sich natürlich nur so erklären, dass die Lösung sich in geringen Mengen an den Quecksilbertröpfchen in unkontrollierbarer Weise vorbeischob und daher die erhaltenen Ablesungen gar nicht den Gang der Kontraktion wiedergaben. Ich habe auch mit Luftblasen zu arbeiten versucht, aber die Erfolge waren noch schlechter, und so habe ich schliesslich den Gedanken fallen lassen, bei sinkender Temperatur Messungen vorzunehmen, so wünschenswert auch die Lösung der Frage gewesen wäre, ob die Unregelmässigkeiten sich bei steigender wie bei fallender Temperatur an denselben Stellen zeigen. Wahrscheinlich werden wir sie bejahen müssen: Aus den „Ergänzungsmessungen“ (siehe S. 324) lässt sich ersehen, dass die Unregelmässigkeiten bei fallender Temperatur sicherlich in direkter Nähe der Unregelmässigkeiten bei steigender Temperatur liegen, zum mindesten in einem zweizehntel Gradintervall um diese letzteren. Bei den Ergänzungsmessungen arbeitete ich nämlich so, dass ich zunächst Messung *A* (siehe die Tabellen 13, 15 u. a. m.) vornahm, dann die Temperatur langsam fallen

liess und gleich anschliessend in Messung *B* dasselbe Intervall noch einmal untersuchte. Aus der Tatsache nun, dass in *B* dann auch die Unregelmässigkeiten an denselben Stellen auftraten wie in *A*, ist unmittelbar auf die andere zu schliessen, dass auch beim Temperaturrückgang vor Messung *B* eine Unregelmässigkeit irgendwo innerhalb des Intervalls aufgetreten war, deren absoluter Betrag dem bei steigender Temperatur genau negativ gleich ist.

V. Ausführung einer Messung. — Wasserbestimmungen.

Pickering glaubte, auch in der Wärmeausdehnung des Wassers Unregelmässigkeiten entdeckt zu haben. Um diese von vornherein recht merkwürdige Erscheinung zu prüfen und gleichzeitig die Brauchbarkeit meines Apparats zu erproben, nahm ich zunächst Wasserbestimmungen vor.

Das Dilatometer wurde mit viermal destilliertem Wasser gefüllt und der ganze Apparat vervollständigt. Dann wurde der Rührer in Tätigkeit gesetzt und die Wasserleitung angelassen. Hierauf liess ich etwa 10 Minuten verstreichen, damit die Flüssigkeit in der Kugel *C*, der Röhre *Ca* und der Seitenröhre *E* die Wasserleitungstemperatur annehmen konnte, und brachte dann durch Saugen am Hahn *II*, der von nun an beständig mit dem einen Zweige einer geteilten Wasserstrahlpumpe in Verbindung blieb, den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare bis in die Nähe des Nullpunkts der Skala zurück. Nun erst notierte ich die Badtemperatur und den Fadenstand und beobachtete dann 20 Minuten lang das Verhalten des Beckmannschen Thermometers und des Kapillarfadens. Erst wenn sich beide 5 Minuten lang nicht mehr bewegten, begann ich mit der Erwärmung und notierte dann pro 0·01° den jeweiligen Fadenstand.

In der ersten Tabelle betrug die der Wasserausdehnung pro 0·01° entsprechende Kapillarfadenlänge bei den gewählten Grössenverhältnissen des Gefässes und der Kapillare zufällig genau 3 mm; in allen späteren Messungen habe ich mich der ja an und für sich ausserordentlich grossen Empfindlichkeit des Apparats halber damit begnügt, den jeweiligen Fadenstand auf ganze oder halbe Millimeter abzurunden.

Die Tabelle ist leicht verständlich: In der zweiten Reihe ist die Badtemperatur angegeben und in der ersten die abgelesene relative Temperatur des Beckmannschen Thermometers; in der dritten ist der Fadenstand der Kapillare in Zentimetern verzeichnet, während in der vierten die in Millimetern ausgedrückte Differenz der Fadenstände pro $^1/_{100}{}^0$ und in der fünften solche pro $^1/_{10}{}^0$ angeführt sind; in der sechsten

stehen Aufzeichnungen der Zimmerlufttemperatur t und der Temperatur τ des Wasserleitungswassers; in der siebenten endlich finden sich Angaben über die Zeit der Messungen und sonstige Bemerkungen.

Tabelle 1.

Wasser von 18·20—20·99°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	Zeit und sonst. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	Zeit und sonst. Bemerkung.
0·31	18·20	21·00	3·0	30·0	$t=18°$	Kapillar-	0·74	18·60	33·00	3·0	30·0		
	18·21	21·25	2·5		$\tau=13°$	renradius		18·61	33·35	3·5			
	18·22	21·60	3·5			$r=0·1677$		18·62	33·60	2·5			
	18·23	21·90	3·0					18·63	33·90	3·0			
	18·24	22·20	3·0					18·64	34·20	3·0			
	18·25	22·50	3·0	30·0				18·65	34·50	3·0	30·0		
0·40	18·26	22·80	3·0				0·80	18·66	34·80	3·0			
	18·27	23·05	2·5					18·67	35·10	3·0			
	18·28	23·40	3·5					18·68	35·40	3·0			
	18·29	23·75	3·5					18·69	35·70	3·0			
0·44	18·30	24·00	2·5	30·0			0·84	18·70	36·00	3·0	30·0		
	18·31	24·30	3·0			11^{05} [1])		18·71	36·30	3·0			12^{00}
	18·32	24·60	3·0					18·72	36·60	3·0			
	18·33	24·90	3·0					18·73	36·90	3·0			
	18·34	25·20	3·0					18·74	37·20	3·0			
	18·35	25·50	3·0	30·0				18·75	37·50	3·0	30·0		
0·50	18·36	25·80	3·0				0·90	18·76	37·80	3·0			
	18·37	26·10	3·0					18·77	38·10	3·0			
	18·38	26·40	3·0					18·78	38·35	2·5			
	18·39	26·70	3·0					18·79	38·70	3·5			
0·54	18·40	27·00	3·0	30·0			0·94	18·80	39·00	3·0	30·0		
	18·41	27·30	3·0					18·81	39·30	3·0			
	18·42	27·60	3·0					18·82	39·55	2·5			
	18·43	27·95	2·5					18·83	39·90	3·5			
	18·44	28·20	3·5					18·84	40·25	3·5			
	18·45	28·50	3·0	30·0				18·85	40·50	2·5	30·0		
0·60	18·46	28·80	3·0				1·00	18·86	40·80	3·0			
	18·47	29·10	3·0					18·87	41·10	3·0			
	18·48	29·40	3·0					18·88	41·40	3·0			
	18·49	29·70	3·0					18·89	41·70	3·0			
0·64	18·50	30·00	3·0	30·0			1·04	18·90	42·05	3·5	30·5		
	18·51	30·30	3·0			11^{30}		18·91	42·30	2·5			12^{30}
	18·52	30·60	3·0					18·92	42·60	3·0			
	18·53	30·90	3·0					18·93	42·90	3·0			
	18·54	31·20	3·0					18·94	43·20	3·0			
	18·55	31·50	3·0	30·0				18·95	43·50	3·0	30·0		
0·70	18·56	31·80	3·0				1·10	18·96	43·80	3·0			
	18·57	32·10	3·0					18·97	44·15	3·5			
	18·58	32·40	3·0					18·98	44·45	3·0			
	18·59	32·70	3·0					18·99	44·75	3·0			

[1]) Die Wasserbestimmungen habe ich analog allen „Ergänzungsmessungen“ an Lösungen bei äusserst langsam steigender Temperatur vorgenommen.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	Zeit und sonst. Bemerkung.
1·14	19·00	45·05	3·0	30·0	$\tau = 13·5°$	
	19·01	45·35	3·0			
	19·02	45·65	3·0			
	19·03	45·95	3·0			
	19·04	46·25	3·0			
	19·05	46·55	3·0	30.5		
1·20	19·06	46·85	3·0			
	19·07	47·15	3·0			
	19·08	47·40	2·5			
	19·09	47·75	3·5			1^{00}
1·24	19·10	48·05	3·0	30·0		
	19·11	48·40	3·5			
	19·12	48·70	3·0			
	19·13	49·00	3·0			
	19·14	49·30	3·0			
	19·15	49·60	3·0	30·5		
1·30	19·16	49·90	3·0			
	19·17	50·20	3·0			
	19·18	50·50	3·0			
	19·19	50·80	3·0			
1·34	19·20	51·10	3·0	30·5		
	19·21	51·40	3·0			
	19·22	51·70	3·0			
	19·23	52·00	3·0			
	19·24	52·35	3·5			
	19·25	52·60	2·5	30·0		
1·40	19·26	52·90	3·0			
	19·27	53·25	3·5			
	19·28	53·50	2·5			1^{30}
	19·29	53·80	3·0			
1·44	19·30	54·10	3·0	30·0		
	19·31	54·40	3·0			
	19·32	54·70	3·0			
	19·33	55·00	3·0			
	19·34	55·30	3·0	29·5		abgesaugt
	19·35	—	—	—		
1·50	19·36	—	—	—		
	19·37	—	—	—		
	19·38	—	—	—		
	19·39	0·10	—	—		
1·54	19·40	0·40	3·0	—		
	19·41	0·75	3·5	—		
	19·42	1·05	3·0	—		
	19·43	1·35	3·0	—		
	19·44	1·70	3·5	—		
	19·45	2·00	3·0	—		
1·60	19·46	2·30	3·0	—		
	19·47	2·55	2·5	—		
	19·48	2·85	3·0	—		
	19·49	3·15	3·0	30·5		2^{00}

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	Zeit und sonst. Bemerkung.
1·64	19·50	3·45	3·0	30·5		
	19·51	3·75	3·0			
	19·52	4·10	3·5			
						usw.
2·71	20·57	—	—	—	$\tau = 14°$	nicht beob.
	20·58	—	—	—		" "
	20·59	—	—	—		" "
2·74	20·60	36·95	—	30·0		5^{48}
	20·61	37·25	3·0			
	20·62	37·60	3·5			
	20·63	37·90	3·0			
	20·64	38·25	3·5			
	20·65	38·50	2·5			
2·80	20·66	38·75	2·5			
	20·67	39·05	3·0			
	20·68	39·40	3·5			
	20·69	39·70	3·0			
2·84	20·70	40·00	3·0	30·5		
	20·71	40·35	3·5			
	20·72	40·60	2·5			
	20·73	40·90	3·0			
	20·74	41·25	3·5			
	20·75	41·55	3·0	30·5		
2·90	20·76	41·90	3·5			
	20·77	42·20	3·0			
	20 78	42·45	2·5			
	20·79	42·75	3·0			
2·94	20·80	43·05	3·0	30·5	$t = 19°$	
	20·81	43·35	3·0			
	20·82	43·65	3·0			
	20·83	43·90	2·5			
	20·84	44·25	3·5			
	20·85	44·55	3·0	30·0		
3·00	20·86	44·85	3·0			
	20·87	45·20	3·5			
	20·88	45·45	2·5			
	20·89	45·75	3·0			
3·04	20·90	46·10	3·5	30·5		
	20·91	46·45	3·5			
	20·92	46·70	2·5			
	20·93	47·00	3·0			
	20·94	47·30	3·0			
	20·95	47·55	2·5	30·0		
3·10	20·96	47·85	3·0			
	20·97	48·20	3·5			
	20·98	48·50	3·0			
	20·99	48·85	3·5			
						usw.

Diese Tabelle zeigt, mit welcher vorzüglichen Stetigkeit die Temperatursteigerung und mit ihr die Volumvermehrung in dem Apparate bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgen. Dass diese Stetigkeit unter Berücksichtigung der angegebenen Vorsichtsmassregeln auch bei hohen Temperaturen vorhanden ist, zeigt die folgende Tabelle 2, die einer Wasserbestimmung bei 54° entnommen ist.

Auf gleiche Weise habe ich die Wärmeausdehnung des Wassers von 15 bis 65° untersucht und dabei an keinem Temperaturpunkt ein unregelmässiges Verhalten gefunden.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass bei diesen Wasserbestimmungen wie bei sämtlichen „Ergänzungsmessungen" an Lösungen (sehr langsame Messungen pro 0·01°) die Temperatur der untersuchten Flüssigkeit hinter der Badtemperatur nur um

Tabelle 2.

Wasser bei 54°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	Zeit und sonst. Bemerkung.
3·27	53·70	42·85	3·5	33·0[1])	$t = 40$ $\tau = 14·8°$	[1]) Das zu Tab. 2 benutzte Gefäss ist grösser als das der Tab. 1
	53·71	43·15	3·0			
	53·72	43·50	3·5			
3·30	53·73	43·80	3·0			
	53·74	44·15	3·5			
	53·75	44·50	3·5	33·0		
	53·76	44·80	3·0			
	53·77	45·15	3·5			
	53·78	45·45	3·0			
	53·79	45·80	3·5			
3·37	53·80	46·15	3·5	33·0		
	53·81	46·45	3·0			
	53·82	46·75	3·0			
3·40	53·83	47·05	3·0			
	53·84	47·40	3·5			
	53·85	47·70	3·0	32·0		
	53·86	48·05	3·5			
	53·87	48·35	3·0			
	53·88	48·70	3·5			
	53·89	49·05	3·5			
3·47	53·90	49·35	3·0	32·0		
	53·91	49·65	3·0			
	53·92	50·00	3·5			
3·50	53·93	50·30	3·0			
	53·94	50·65	3·5			
	53·95	50·95	3·0	32·5		
	53·96	51·30	3·5			
	53·97	51·65	3·5			
	53·98	52·00	3·5			
	53·99	52·30	3·0			
3·57	54·00	52·60	3·0	32·5		
	54·01	52·95	3·5			
	54·02	53·25	3·0			
3·60	54·03	53·60	3·5			
	54·04	53·95	3·5			
	54·05	54·25	3·0	33·0		
	54·06	54·55	3·0			
	54·07	54·90	3·5			
	54·08	55·20	3·0			
	54·09	55·55	3·5			
3·67	54·10	55·85	3·0	32·5		abgesaugt
	54·11	—	—	—		
	54·12	—	—	—		
3·70	54·13	1·30	—	—		
	54·14	1·60	3·0	—		
	54·15	1·95	3·5	—		
	54·16	2·25	3·0	—		
	54·17	2·60	3·5	—		
	54·18	2·90	3·0	—		
	54·19	3·25	3·5	—		
3·77	54·20	3·55	3·0	—		
	54·21	3·85	3·0	—		
	54·22	4·20	3·5	—		
3·80	54·23	4·55	3·5	32·5		
	54·24	4·90	3·5			
	54·25	5·20	3·0	32·5		
	54·26	5·55	3·5			
	54·27	5·85	3·0			
	54·28	6·20	3·5			
	54·29	6·50	3·0			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	Zeit und sonst. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	Zeit und sonst. Bemerkung.
3·87	54·30	6·80	3·0	32·5			4·07	54·50	13·35	3·0	33·0		
	54·31	7·15	3·5					54·51	13·65	3·0			
	54·32	7·45	3·0					54·52	14·00	3·5			
3·90	54·33	7·80	3·5				4·10	54·53	14·35	3·5			
	54·34	8·15	3·5					54·54	14·70	3·5			
	54·35	8·45	3·0	32·5				54·55	15·00	3·0	32·5		
	54·36	8·75	3·0					54·56	15·30	3·0			
	54·37	9·05	3·5					54·57	15·65	3·5			
	54·38	9·40	3·5					54·58	15·95	3·0			
	54·39	9·75	3·0					54·59	16·25	3·0			
3·97	54·40	10·05	3·0	32·5			4·17	54·60	16·60	3·5	32·5		
	54·41	10·40	3·5					54·61	16·90	3·0			
	54·42	10·75	3·5					54·62	17·20	3·0			
4·00	54·43	11·10	3·5				4·20	54·63	17·55	3·5			
	54·44	11·40	3·0					54·64	17·85	3·0			
	54·45	11·75	3·5	33·0				54·65	18·20	3·5	32·0		
	54·46	12·05	3·0					54·66	18·55	3·5			
	54·47	12·40	3·5					54·67	18·85	3·0			
	54·48	12·70	3·0					54·68	19·20	3·5			
	54·49	13·05	3·5					54·69	19·50	3·0			

etwa 0·005° zurückbleibt; zum Schluss der Messungen nämlich, wenn nicht weiter erwärmt wird, und das Thermometer seinen höchsten Stand erreicht hat, steigt der Kapillarfaden nur noch höchstens um die Hälfte des einem Hundertstelgrad Temperatursteigerung entsprechenden Betrages.

VI. Messungen an Salzlösungen und Diskussion der Ergebnisse.

A. Calciumbromid, $CaBr_2$.

Als ich bei meinen ersten Messungen (über Calciumchlorid) noch gar keinen Anhaltspunkt für die Art und Grössenordnung der etwa vorhandenen Unregelmässigkeiten in der Wärmeausdehnung hatte, war ich wohl oder übel genötigt, die grösste Empfindlichkeit, deren mein Apparat fähig war, auf die Messungen anzuwenden, also mit andern Worten: bei möglichst langsamer Temperatursteigerung über das ganze der Messung zu unterwerfende Temperaturintervall hin den Stand des Kapillarfadens pro 0·01° zu beobachten. Da diese Messung sehr zeitraubend war, untersuchte ich, ob nicht auch bei schnellerer Temperatursteigerung und Messen pro 0·1° die bei der genaueren Messung aufgedeckten Unregelmässigkeiten zutage träten. Das Resultat war wider Erwarten gut: die Abnormalitäten traten in derselben Grössenordnung

auf, wenngleich spezifische Eigentümlichkeiten verwischt wurden. Die Methode war daher zu Vorversuchen immerhin sehr gut brauchbar.

Um also zunächst die ungefähre Lage der Temperaturpunkte aufzudecken, an denen die Wärmeausdehnung der $CaBr_2$-Lösung abnormal erfolgt — unter „abnormen Punkten" schlechthin wollen wir von nun an im allgemeinen derartige Temperaturpunkte verstehen —, erwärmte ich mit nicht leuchtender Bunsenflamme so stark, dass die Temperatursteigerung in rund 5 Minuten um 0·2° stieg[1]). Das Messen pro 0·01° war dabei, so wünschenswert es vielleicht zu Vergleichszwecken gewesen wäre, wegen des relativ raschen Ansteigens des Kapillarfadens ausgeschlossen.

Die nachstehenden Tabellen, in denen diese Vorversuche wiedergegeben sind, sind ähnlich eingerichtet wie die Tabellen für die Wasserbestimmungen. Da bei diesen Versuchen die δ-Werte nicht in Frage kommen, so sind zunächst die Δ-Werte gebildet, und zwar bedeuten sie wie früher Differenzen der Skalenwerte pro 0·1° und sind in Millimetern ausgedrückt; dann sind noch pro 0·5° ebensolche Differenzen gebildet und unter D angegeben. Ausserdem wäre noch zu bemerken, dass B eine von A zeitlich verschiedene Parallelmessung wiedergibt, vgl. Tabelle 3, S. 320.

Von hier an ist der Verlauf wieder regelmässig bis zur Temperatur von 30°; dort tritt eine zweite und bei 33° eine dritte Abnormalität zutage, vgl. Tabelle 4, S. 321.

Das Temperaturintervall bis 40° weist dann keinen abnormen Punkt auf. Es folgt Tabelle 5, S. 322.

Von 42—44° ist der Verlauf wieder regelmässig; kurz unterhalb 45° liegt eine fünfte unregelmässige Stelle, vgl. Tabelle 6, S. 322.

Messung A zeigt dann einen nicht deutlich ausgeprägten Punkt bei 48°, über den die Parallelmessung B keinen Aufschluss geben kann, da bei 47·8° der Faden zurückgesaugt wurde, vgl. Tabelle 7, S. 323.

Eine Unregelmässigkeit in beiden Messungen tritt erst wieder ein bei 51°, vgl. Tabelle 8, S. 323.

Messung A zeigt dann wieder bei 55—56° einen abnormen Punkt, den indessen Messung B nicht verifiziert, vgl. Tabelle 9, S. 324.

Von nun an ist der Verlauf bis 64° regelmässig; um aber zu zeigen, wie vorzüglich selbst bei diesen $^1/_{10}$°-Messungen die Stetigkeit der Temperaturerhöhung und mit ihr die der Volumausdehnung auch in der Nähe von 60° ist (Abweichungen von ihr siehe in B bei 62·6, 63·6,

[1]) Eine noch schnellere Temperatursteigerung macht die Messung aus leicht ersichtlichen Gründen illusorisch.

Tabelle 3.

CaBr$_2$-Lösung von 18·0—28·9°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*A* Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*B* Zeit u. Bemerkung.
—	—	—		—	—	Konzentr.:	1·06	18·0	3·70		29·5	—	
—	—	—		—	—	15·60 g		18·1	6·70		30·0	—	
0·45	18·2	1·75		—	—	100 ccm		18·2	9·70		30·0	—	
	18·3	4·70		29·5	—	$2r$=0·4364		18·3	12·65		29·5	—	
	18·4	7·70		30·0	—			18·4	15·55		29·0	—	
	18·5	10·75		30·5	—			18·5	18·60		30·5	149·0	
	18·6	13·70		29·5	—			18·6	21·65		30·5		
	18·7	16·75		30·5	150·0			18·7	24·65		30·0		
	18·8	19·75		30·0				18·8	27·60		29·5		
	18·9	22·80		30·5				18·9	30·55		29·5	150·0	abgesaugt
1·25	19·0	25·75		29·5	150·0		2·06	19·0	2·90		—	—	
	19·1	28·70		29·5				19·1	5·85		29·5	—	
	19·2	31·65		29·5				19·2	8·90		30·5	—	
	19·3	34·70		30·5				19·3	11·95		30·5	—	
	19·4	37·70		30·0				19·4	14·95		30·0	—	
	19·5	40·75		30·5	150·0			19·5	17·90		29·5	150·0	
	19·6	43·75		30·0				19·6	20·85		29·5		
	19·7	46·80		30·5				19·7	23·90		30·5		
	19·8	49·70		29·0				19·8	26·90		30·0		
	19·9	52·75		30·5				19·9	29·85		29·5		
2·25	20·0	55·70		29·5	149·5	abgesaugt	3·06	20·0	32·80		29·5	149·0	
	20·1	2·10		—	—			20·1	35·80		30·0		
2·45	20·2	5·15		30·5	—		3·26	20·2	38·85		30·5	149·5	
				usw.							usw.		
4·29	26·5	23·00		30·5	150·5		4·73	26·5	54·50		30·5	150·5	abgesaugt
	26·6	25·95		29·5				26·6	0·80		—	—	
	26·7	28·95		30·0				26·7	3·85		30·5	—	
	26·8	**32·25**		**33·0**	**153·5**			**26·8**	**7·10**		**32·5**	—	
	26·9	35·30		30·5			5·13	26·9	10·05		29·5	—	
4·79	27·0	38·25		29·5	**152·5**		1·86	27·0	13·10		30·5	—	
	27·1	41·20		29·5				27·1	16·10		30·0	**153·0**	
	27·2	44·25		30·5				27·2	19·10		30·0		
5·09	27·3	47·35		31·0				27·3	22·05		29·5		
1·11	27·4	50·35		30·0				27·4	25·00		29·5		
	27·5	53·30		29·5	150·5			27·5	28·00		30·0	149·0	
	27·6	56·35		30·5		abgesaugt		27·6	31·05		30·5	149·5	
	27·7	0·80		—	—			27·7	34·15		31·0	150·5	
	27·8	3·75		29·5	—			27·8	37·20		30·5	151·5	
	27·9	6·85		31·0	—			27·9	40·25		30·5	152·5	
1·71	28·0	9·85		30·0	—		2·86	28·0	43·35		31·0	**153·5**	?
	28·1	12·80		29·5	—			28·1	46·35		30·0	**153·0**	?
	28·2	15·85		30·5	150·5			28·2	49·30		29·5	151·5	
	28·3	18·95		31·0	152·5			28·3	52·35		30·5	151·5	abgesaugt
	28·4	21·90		29·5	150·5			28·4	1·35		—	—	
	28·5	24·85		29·5	150·0			28·5	4·40		30·5	—	
	28·6	27·90		30·5				28·6	7·40		30·0	—	
	28·7	30·90		30·0				28·7	10·40		30·0	—	
	28·8	33·85		29·5				28·8	13·45		30·5	—	
	28·9	36·85		30·0				28·9	16·40		29·5	150·5	

Tabelle 4.

$CaBr_2$-Lösung von 29·6—34·5°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*A* Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*B* Zeit u. Bemerkung.
3·31	29·6	1·60		—	—		4·46	29·6	37·55		30·5	151·0	
	29·7	4·55		29·5	—			29·7	40·55		30·0		
	29·8	7·65		31·0	—			29·8	43·50		29·5		
	29·9	10·70		30·0	—			29·9	46·50		30·0		
3·71	30·0	13·65		29·5	—		4·86	30·0	49·55		30·5	150·5	
	30·1	16·65		30·0	150·5			30·1	52·50		29·5		abgesaugt
	30·2	19·70		30·5			5·06	30·2	2·20		—	—	
	30·3	22·70		30·0			0·15	30·3	5·15		29·5	—	
	30·4	25·65		29·5				30·4	8·20		30·5	—	
	30·5	28·70		30·5	150·5			30·5	11·20		30·0	—	
	30·6	**31·95**		**32·5**	**153·0**			30·6	14·20		30·0	—	
	30·7	35·00		30·5				**30·7**	**17·50**		**33·0**	**153·0**	
	30·8	38·05		30·5				30·8	20·50		30·0	153·5	
	30·9	41·05		30·0				30·9	23·45		29·5	152·5	
4·71	31·0	44·10		30·5	**154·0**		0·85	31·0	26·50		30·5	**153·0**	
	31·1	47·05		29·5				31·1	29·50		30·0	**153·0**	
	31·2	50·05		30·0				31·2	32·45		29·5	149·5	
	31·3	53·05		30·0				31·3	35·40		29·5		
5·11	31·4	56·00		29·5	149·5	abgesaugt		31·4	38·40		30·0		
0·46	31·5	0·10		—	—			31·5	41·40		30·0	149·0	
	31·6	3·05		29·5	—			31·6	44·45		30·5		
	31·7	6·15		31·0	—			31·7	47·40		29·5		
	31·8	9·10		29·5	—			31·8	50·35		29·5		
	31·9	12·10		30·0	—			31·9	53·35		30·0	149·5	abgesaugt
0·96	32·0	15·10		30·0	150·0		1·85	32·0	3·10		—	—	
	32·1	18·10		30·0				32·1	6·15		30·5	—	
	32·2	21·05		29·5				32·2	9·15		30·0	—	
	32·3	24·10		30·5				32·3	12·20		30·5	—	
	32·4	27·10		30·0				32·4	15·15		29·5	—	
	32·5	30·10		30·0	150·0			32·5	18·20		30·5	151·0	
	32·6	33·15		30·5				32·6	21·30		31·0		
	32·7	36·10		29·5				32·7	24·25		29·5		
	32·8	39·20		31·0				32·8	27·25		30·0		
	32·9	42·20		30·0				32·9	30·20		29·5		
1·96	33·0	45·20		30·0	151·0		2·85	33·0	33·25		30·5	150·5	
	33·1	48·25		30·5				33·1	36·30		30·5		
	33·2	51·30		30·5	152·0			**33·2**	**39·65**		**33·5**	**154·0**	
	33·3	**54·50**		**32·0**	**153·0**	abgesaugt		33·3	42·65		30·0		
	33·4	0·05		—	—			33·4	45·70		30·5		
	33·5	3·00		29·5	—			33·5	48·65		29·5	**154·0**	
	33·6	6·10		31·0	—			33·6	51·65		30·0		
	33·7	9·10		30·0	—			33·7	54·70		30·5	150·5	abgesaugt
	33·8	12·10		30·0	—			33·8	1·75		—	—	
	33·9	15·05		29·5	150·0			33·9	4·80		30·5	—	
2·96	34·0	18·10		30·5	151·0		3·85	34·0	7·85		30·5	—	
	34·1	21·15		30·5				34·1	10·85		30·0	—	
	34·2	24·10		29·5				34·2	13·80		29·5	—	
	34·3	27·10		30·0				34·3	16·75		29·5	150·0	
	34·4	30·10		30·0				34·4	19·75		30·0		
	34·5	33·20		31·0	151·0			34·5	22·80		30·5	150·0	

Tabelle 5.

$CaBr_2$-Lösung von 40·2—42·2°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	B Zeit u. Bemerkung.
4·88	40·2	8·10		30·5	—		0·19	40·2	32·40		29·5	150·0	
	40·3	11·05		29·5	—			40·3	35·45		30·5		
5·08	40·4	14·00		29·5	—			40·4	38·55		31·0		
2·05	40·5	17·00		30·0	150·0			40·5	41·50		29·5	150·0	
	40·6	19·95		29·5				40·6	44·50		30·0		abgesaugt
	40·7	23·00		30·5				40·7	1·50		—	—	
	40·8	26·10		31·0				40·8	4·50		30·0	—	
	40·9	**29·35**		**32·5**	**153·5**			40·9	7·55		30·5	—	
2·55	41·0	32·30		29·5	**153·0**		**1·99**	**41·0**	**10·85**		**33·0**	—	
	41·1	35·30		30·0				41·1	13·95		31·0	—	
	41·2	38·35		30·5				41·2	16·90		29·5	**154·0**	
	41·3	41·40		30·5				41·3	19·95		30·5	**154·5**	
	41·4	44·40		30·0				41·4	22·95		30·0	**154·0**	
	41·5	47·35		29·5	150·5			41·5	25·95		30·0	151·0	
	41·6	50·35		30·0				41·6	28·90		29·5		
	41·7	53·40		30·5				41·7	31·85		29·5		
	41·8	56·45		30·5	150·5	abgesaugt		41·8	34·90		30·5		
	41·9	0·75		—	—			41·9	37·90		30·0		
3·55	42·0	3·70		29·5	—		2·99	42·0	40·95		30·5	150·0	
	42·1	6·70		30·0	—			42·1	43·90		29·5		
	42·2	9·75		30·5	—			42·2	46·85		29·5	150·0	

Tabelle 6.

$CaBr_2$-Lösung von 44·0—46·2°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	B Zeit u. Bemerkung.
1·20	44·0	6·30		30·5	—		4·99	44·0	45·85		30·5	150·5	
	44·1	9·40		31·0	—		5·09	44·1	48·85		30·0		
	44·2	12·35		29·5	—		1·82	44·2	51·90		30·5	150·5	abgesaugt
	44·3	15·30		29·5	151·0			44·3	2·15		—	—	
	44·4	18·30		30·0				44·4	5·20		30·5	—	
	44·5	21·35		30·5	150·5			44·5	8·15		29·5	—	
	44·6	24·35		30·0				44·6	11·10		29·5	—	
	44·7	27·30		29·5				44·7	14·10		30·0	—	
	44·8	**30·60**		**33·0**	**153·0**			**44·8**	**17·35**		**32·5**	**152·0**	
	44·9	33·70		31·0	**154·0**			44·9	20·35		30·0	**151·5**	
2·20	45·0	36·65		29·5	**153·0**		2·62	45·0	23·35		30·0	**152·0**	
	45·1	39·60		29·5				45·1	26·40		30·5	**153·0**	
	45·2	42·60		30·0				45·2	29·35		29·5	**152·5**	
	45·3	45·65		30·5				45·3	32·40		30·5	150·5	
	45·4	48·60		29·5				45·4	35·45		30·5		
	45·5	51·70		31·0	150·5			45·5	38·45		30·0	151·0	
	45·6	54·65		29·5		abgesaugt		45·6	41·40		29·5		
	45·7	0·85		—				45·7	44·35		29·5		
	45·8	3·80		29·5				45·8	47·40		30·5		
	45·9	6·85		30·5				45·9	50·40		30·0		
3·20	46·0	9·85		30·0	—		3·62	46·0	53·45		30·5	150·0	abgesaugt
	46·1	12·90		30·5	—			46·1	3·15		—		
	46·2	15·95		30·5	151·0			46·2	6·10		29·5		

Tabelle 7.

CaBr$_2$-Lösung von 47·3—48·8°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*A* Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*B* Zeit u. Bemerkung.
4·50	47·3	49·10		31·0			4·92	47·3	39·40		30·5		
	47·4	52·05		29·5				47·4	42·40		30·0		
	47·5	55·00		29·5	149·5	abgesaugt	5·12	47·5	45·35		29·5	150·5	
	47·6	0·15		—	—		3·04	47·6	48·35		30·0		
	47·7	3·25		31·0	—			47·7	51·40		30·5		
	47·8	6·30		30·5	—			47·8	54·40		30·0	150·0	abgesaugt
5·10	47·9	9·35		30·5	—			47·9	3·35		—		
0·77	48·0	12·30		29·5	—		3·44	48·0	6·35		30·0	—	
	48·1	15·40		31·0	152·5	?		48·1	9·30		29·5	—	
	48·2	18·35		29·5	151·0	?		48·2	12·25		29·5	—	
	48·3	21·35		30·0	150·5			48·3	15·25		30·0	—	
	48·4	24·40		30·5				48·4	18·30		30·5	149·5	
	48·5	27·45		30·5	151·5			48·5	21·35		30·5	150·0	
	48·6	30·45		30·0				48·6	24·35		30·0		
	48·7	33·40		29·5				48·7	27·40		30·5		
	48·8	36·35		29·5				48·8	30·45		30·5		

Tabelle 8.

CaBr$_2$-Lösung von 50·0—52·0°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*A* Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	*B* Zeit u. Bemerkung.
2·77	50·0	15·25		30·5	151·5		1·16	50·0	9·30		31·0		
	50·1	18·25		30·0				50·1	12·25		29·5		
	50·2	21·30		30·5				50·2	15·20		29·5	151·0	
	50·3	24·30		30·0				50·3	18·20		30·0		
	50·4	27·30		30·0				50·4	21·25		30·5		
	50·5	30·40		31·0	151·5			50·5	24·25		30·0	149·5	
	50·6	33·35		29·5				50·6	27·30		30·5		
	50·7	36·30		29·5				50·7	30·30		30·0		
	50·8	39·30		30·0	150·0			50·8	33·35		30·5		
	50·9	42·35		30·5	150·5			50·9	36·65		33·0	154·0	
3·77	51·0	45·65		33·0	152·5		2·16	51·0	39·65		30·0	154·0	
	51·1	48·75		31·0	154·0			51·1	42·65		30·0		
	51·2	51·75		30·0	154·5			51·2	45·60		29·5		
	51·3	54·70		29·5	154·0	abgesaugt		51·3	48·55		29·5		
	51·4	0·05		—	—			51·4	51·60		30·5	149·5	abgesaugt
	51·5	3·00		29·5	—			51·5	1·75		—	—	
	51·6	6·10		31·0	—			51·6	4·70		29·5	—	
	51·7	9·10		30·0	—			51·7	7·70		30·0	—	
	51·8	12·10		30·0	—			51·8	10·75		30·5	—	
	51·9	15·15		30·5	151·0			51·9	13·80		30·5	—	
4·77	52·0	18·10		29·5	151·0		3·16	52·0	16·75		29·5	150·0	

Tabelle 9.

$CaBr_2$-Lösung von 55·0—57·0°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	B Zeit u. Bemerkung.
3·82	55·0	53·40		30·0	151·0		1·18	55·0	1·25		—	—	
	55·1	56·45		30·5		abgesaugt		55·1	4·20		29·5	—	
	55·2	0·35		—	—			55·2	7·20		30·0	—	
	55·3	3·30		29·5	—			55·3	10·25		30·5	—	
	55·4	6·35		30·5	—			55·4	13·30		30·5	—	
	55·5	9·35		30·0	—			55·5	16·40		31·0	151·5	
	55·6	12·40		30·5	—			55·6	19·40		30·0	**152·0**	?
	55·7	15·50		31·0	**152·0**	?		55·7	22·45		30·5	**152·5**	?
	55·8	18·55		30·5	**152·5**	?		55·8	25·40		29·5	151·5	
	55·9	21·60		30·5	**152·5**	?		55·9	28·35		29·5	150·5	
4·82	56·0	24·60		30·0	**152·5**	?	2·18	56·0	31·40		30·5	150·0	
	56·1	27·65		30·5	**152·5**	?		56·1	34·40		30·0		
	56·2	30·65		30·0	151·5			56·2	37·45		30·5		
5·12	56·3	33·60		29·5	150·5			56·3	40·50		30·5		
2·33	56·4	36·70		31·0	151·0			56·4	43·45		29·5		
	56·5	39·65		29·5	150·5			56·5	46·50		30·5	151·0	
	56·6	42·70		30·5				56·6	49·50		30·0		
	56·7	45·70		30·0				56·7	52·45		29·5	150·0	abgesaugt
	56·8	48·70		30·0				56·8	0·30		—	—	
	56·9	51·75		30·5				56·9	3·25		29·5	—	
2·93	57·0	54·80		30·5	151·5		3·18	57·0	6·30		30·5	—	

63·8° u. a. m.), füge ich den Schluss der Vorversuche hinzu, vgl. Tabelle 10, S. 325.

Mithin weist die untersuchte wässerige Calciumbromidlösung zwischen 18 und 64° an sechs Temperaturpunkten Unregelmässigkeiten in der Wärmeausdehnung auf; ausserdem ergibt der Vorversuch zwei fragliche Punkte.

Sache der Hauptmessungen ist es nun, die Art der abnormen Punkte näher zu erforschen; bei allen solchen Hauptmessungen untersuchte ich Temperaturintervalle von 2 bis 4°, die einen abnormen Punkt einschliessen, indem ich die Temperatur in der S. 312 angegebenen Weise steigen liess und den Fadenstand pro 0·01° notierte. Nachdem dann diese Hauptversuche die Existenz der Abnormalitäten verifiziert oder auch nicht verifiziert hatten, nahm ich noch Ergänzungsmessungen vor, bei denen ich die Temperatur noch viel langsamer steigen liess und das Temperaturintervall um jeden Punkt bis auf 0·2° beschränkte.

Eine solche Hauptmessung lasse ich folgen in Tabelle 11, vgl. S. 326.

Tabelle 10.

CaBr$_2$-Lösung von 60·0—64·0°.

Temp rel.	Temp abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	A Zeit u. Bemerkung.
1·79	60·0	30·75		30·5	152·5	? $t = 44°$
	60·1	33·70		29·5	151·0	
	60·2	36·75		30·5		
	60·3	39·85		31·0		
	60·4	42·85		30·0		
	60·5	45·85		30·0	151·0	
	60·6	48·90		30·5		
	60·7	51·95		30·5		
	60·8	55·00		30·5	151·5	abgesaugt
	60·9	0·30		—	—	
2·79	61·0	3·25		29·5	—	
	61·1	6·30		30·5	—	
	61·2	9·35		30·5	—	
	61·3	12·35		30·0	—	
	61·4	15·40		30·5	151·0	
	61·5	18·40		30·0	151·5	
	61·6	21·35		29·5		
	61·7	24·40		30·5		
	61·8	27·35		29·5		
	61·9	30·40		30·5		
3·79	62·0	33·50		31·0	151·0	
	62·1	36·45		29·5		
	62·2	39·50		30·5		
	62·3	42·50		30·0		
	62·4	45·55		30·5		
	62·5	48·50		29·5	150·0	
	62·6	51·60		31·0		
	62·7	54·65		30·5	151·5	

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	D	B Zeit u. Bemerkung.
1·01	60·0	42·50		31·0	151·5	$t = 42°$
	60·1	45·55		30·5		
	60·2	48·55		30·0		
	60·3	51·50		29·5	151·5	abgesaugt
	60·4	1·70		—	—	
	60·5	4·70		30·0	—	
	60·6	7·70		30·0	—	
	60·7	10·75		30·5	—	
	60·8	13·75		30·0	—	
	60·9	16·85		31·0	151·5	
2·01	61·0	19·80		29·5	151·0	
	61·1	22·75		29·5		
	61·2	25·75		30·0		
	61·3	28·85		31·0		
	61·4	31·85		30·0		
	61·5	34·85		30·0	150·5	
	61·6	37·80		29·5		
	61·7	40·75		29·5		
	61·8	43·85		31·0		
	61·9	46·90		30·5		
3·01	62·0	49·95		30·5	151·0	
	62·1	52·90		29·5		abgesaugt
	62·2	2·85		—	—	
	62·3	5·90		30·5	—	
	62·4	8·90		30·0	—	
	62·5	11·95		30·5	—	
	62·6	14·85		29·0	—	
	62·7	17·90		30·5	150·5	
	62·8	20·95		30·5		
	62·9	24·00		30·5		
4·01	63·0	56·95		29·5	150·0	
	63·1	30·00		30·5		
	63·2	33·00		30·0		
	63·3	36·00		30·0		
	63·4	38·95		29·5		
	63·5	42·00		30·5	150·5	
	63·6	45·15		31·5		
	63·7	48·10		29·5		
	63·8	51·00		29·0		
	63·9	54·00		30·0		
5·01	64·0	57·05		30·5	150·5	

Die beiden Ergänzungsmessungen führe ich nicht an, da sie bezüglich der Abnormalitäten zahlenmässig identisch sind mit Messung *B*.

Aus der Tatsache nun, dass in zwei zeitlich voneinander unabhängigen parallelen Vorversuchen, zwei ebensolchen Haupt- und ausserdem zwei derartigen Ergänzungsmessungen sich in der Wärmeausdeh-

Tabelle 11.

Hauptmessung für $CaBr_2$ bei 26° (s. Tab. 3).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
2·64	26·10	6·80	3·0	—		s. Fig. 4 u. Tab. 3	2·64	26·10	11·35	3·0	—		s. Tab. 3
	26·11	7·15	3·5	—				26·11	11·70	3·5	—		
	26·12	7·45	3·0	—				26·12	12·00	3·0	—		
	26·13	7·80	3·5	—				26·13	12·30	3·0	—		
	26·14	8·10	3·0	—				26·14	12·55	2·5	—		
	26·15	8·45	3·5	—				26·15	12·90	3·5	31·5		
2·70	26·16	8·70	3·5	—			2·70	26·16	13·20	3·0			
	26·17	9·00	3·0	31·0				26·17	13·50	3·0			
	26·18	9·30	3·0					26·18	13·85	3·5			
	26·19	9·60	3·0					26·19	14·15	3·0			
2·74	26·20	9·85	2·5	30·5			2·74	26·20	14·40	2·5	30·5		
	26·21	10·15	3·0					26·21	14·70	3·0			
	26·22	10·50	3·5					26·22	15·00	3·0			
	26·23	10·80	3·0	30·0				26·23	15·35	3·5	30·5		
					usw.							usw.	
3·17	26·63	22·90	3·5				3·17	26·63	27·50	3·0			
	26·64	23·15	2·5					26·64	27·85	3·5			
	26·65	23·50	3·5	31·0				26·65	28·15	3·0	31·0		
3·20	26·66	23·75	2·5				3·20	26·66	28·40	2·5			
	26·67	24·05	3·0					26·67	28·75	3·5			
	26·68	24·30	2·5					26·68	29·05	3·0			
	26·69	24·60	3·0					26·69	29·35	3·0			
3·24	26·70	24·95	3·5	30·0			3·24	26·70	29·60	2·5	30·0		
3·25	26·71	25·25	3·0				3·25	26·71	29·90	3·0			
3·26	26·72	25·60	3·5				3·26	26·72	30·25	3·5			
3·27	26·73	25·90	3·0				3·27	26·73	30·50	2·5			
3·28	26·74	26·15	2·5	30·0			3·28	26·74	30·85	3·5	30·0		
3·29	**26·75**	**26·65**	**5·0**				**3·29**	**26·75**	**31·40**	**5·5**			
3·29	**26·75**	**26·70**	**0·5**	**32·0**		Th. sinkt	**3·29**	**26·75**	**31·45**	**0·5**	**33·0**		
3·30	26·76	27·00	3·0	32·5		um etwa	3·295	26·755	31·45	0·0			
3·31	26·77	27·30	3·0	32·5		0·001°.	3·30	26·76	31·80	3·5	34·0		
	26·78	27·55	2·5	32·5				26·77	32·15	3·5	33·0		
	26·79	27·85	3·0	32·5				26·78	32·45	3·0	34·0		
								26·79	32·75	3·0	34·0		
3·34	26·80	28·20	3·5	32·5			3·34	26·80	33·00	2·5	34·0		
	26·81	28·50	3·0	32·5				26·81	33·25	2·5	33·5		
	26·82	28·85	3·5	32·5				26·82	33·60	3·5	33·5		
	26·83	29·15	3·0	32·5				26·83	33·90	3·0	34·0		
	26·84	29·40	2·5	32·5				26·84	34·25	3·5	34·0		
	26·85	29·70	3·0	30·0				26·85	34·55	3·0	31·0		
3·40	26·86	29·95	2·5				3·40	26·86	34·80	2·5			
	26·87	30·30	3·5					26·87	35·15	3·5			
	26·88	30·65	3·5					26·88	35·45	3·0			
	26·89	30·95	3·0					26·89	35·75	3·0			
3·44	26·90	31·30	3·5	31·0			3·44	26·90	36·05	3·0	30·5		
	26·91	31·60	3·0					26·91	36·40	3·5			
	26·92	31·95	3·5					26·92	36·65	2·5			
	26·93	32·20	2·5					26·93	36·95	3·0			
	26·94	32·50	3·0					26·94	37·20	2·5			
	26·95	32·85	3·5	31·5				26·95	37·50	3·0	29·5		

nung der untersuchten Calciumbromidlösung bei 26·7 bis 26·8°[1]) ein anomales Verhalten zeigt, wird man seine Existenz als gesichert ansehen müssen.

Auf dieselbe Weise untersuchte ich sämtliche in den Vorversuchen gefundenen Abnormalitäten; dabei liessen sich, wie wohl zu erwarten war, die beiden fraglichen Punkte nicht als unregelmässig bestätigen; die Existenz der andern fünf abnormen Punkte aber wurde verifiziert, und zwar liegen die Verhältnisse bei diesen fünf Punkten genau so wie bei dem oben angeführten ersten, ohne dass irgend einer von ihnen eine spezifische Eigentümlichkeit aufwiese.

Die Abnormalitäten liegen, wie wir sehen, sämtlich nach derselben Seite der Volumänderung; sie bestehen nämlich immer in einer Volumvermehrung. Ihre Grössenordnung ist leicht festzustellen:

Die Abweichungen an der Skala betragen, wenn wir die δ- oder Δ-Werte ins Auge fassen, 2·5 bis 4 mm, also im Mittel etwa 3 mm; das Volumen nun, das 3 mm der Kapillare mit dem Radius r erfüllt, ist: $\pi r^2 . 3 = \pi . 0{\cdot}2182^2 . 3 = 0{\cdot}4478$ cmm. Das angewandte Gefässvolumen war 150 ccm = 150000 cmm. Diese beiden Volumina verhalten sich also wie 0·4478 zu 150000 oder 6.0·4478 zu 6.150000 oder annähernd wie 3 zu 1000000, d. h. die abnormale Volumvergrösserung beträgt $+ 3/1000000$ vom Gefässvolumen.

Wir können mithin den Schluss ziehen: Die untersuchte Calciumbromidlösung zeigt an sechs Temperaturpunkten Unregelmässigkeiten in der Wärmeausdehnung, und zwar bestehen sie sämtlich in einer abnormalen Volumvergrösserung, deren absoluter Betrag von der Grössenordnung 10^{-6} in bezug auf das der Ausdehnung unterliegende Volumen ist.

Bei dem Versuche einer Erklärung dieses Ausdehnungsphänomens interessiert nun natürlich vor allem die Frage, ob die hier zutage tretenden „abnormen Punkte“ auch für die eingangs erwähnten Arbeiten von Hamacher und Geller von Bedeutung sind. In der ohne weiteres verständlichen Übersichtstabelle 1 (s. S. 349) habe ich die Temperaturintervalle, innerhalb deren Hamacher eine abnorme elektrolytische Leitfähigkeit und Geller eine abnorme Dampfspannung konstatieren, mit meinen Unstetigkeitspunkten zusammengestellt.

Die Übersicht spricht dafür, dass wir für die Wärmeausdehnungsanomalien denselben Grund vermuten dürfen, wie für das Auftreten

[1]) Die $^1/_{100}$ Grade anzugeben, hat wegen der unsichern Einstellung der Beckmannschen Thermometer und der Verschiedenheit der Bad- und Lösungstemperatur keinen Sinn.

der abnormen elektrolytischen Leitfähigkeiten und Dampfspannungen. Es ist zunächst beachtenswert, dass die Abnormalitäten der Wärmeausdehnung sämtlich in einer Volumvergrösserung bestehen; wir erinnern uns hierbei unwillkürlich an die gegenteilige Erscheinung der Kontraktion beim Lösungsvorgange oder beim Verdünnen der Salzlösungen. Schliessen wir uns nun Heydweillers[1]) Ansicht an, dass „die Kontraktionen beim Auflösen von den als Hydraten kristallisierenden Salzen es wahrscheinlich machen, dass die Salzmoleküle auch in der Lösung Hydratwasser binden“[2]), so liegt es sehr nahe, die umgekehrte Erscheinung, nämlich die der anomalen Volumvermehrung als die Folge der Aufspaltung solcher Salz und Hydratwasser enthaltenden Molekülkomplexe anzusprechen. Dabei ist es offenbar für die Wärmeausdehnung gleichgültig, ob die Moleküle das Hydratwasser binden, oder ob die Ionen hydratisiert sind, oder auch, ob eine gleichzeitige Hydratation der Ionen und Moleküle stattfindet, oder ob endlich von vornherein mehrere Lösungsmoleküle sich associiert und dann erst diese Autokomplexe der Lösung Hydratwasser gebunden haben. Man braucht nämlich — vgl. den Fundamentalsatz der elektrolytischen Dissociationstheorie über die Additivität der Eigenschaften der Salzlösungen! — nur anzunehmen, dass die Molekülkomplexhydratation sich additiv zusammensetzt aus der Hydratation der einzelnen Moleküle und diese ebenso aus derjenigen der Ionen.

Die Aufspaltung der Hydratkomplexe ist nun aber nicht etwa genau der reziproke Vorgang zur Kontraktion bei der Lösung und Verdünnung. Denn die Summe der beobachteten abnormen Volumvermehrungen erreicht nicht im entferntesten den Betrag, um den das Wasser bei den Lösungs- und Verdünnungsvorgängen kontrahiert wird. So berechnet H. Schiff[3]) diesen zu der Grössenordnung von 10^{-1}, während jene von der Grössenordnung 10^{-5} ist, wie aus der Berechnung der Grössenordnung einer einzigen abnormen Volumzunahme (10^{-6}) zu ersehen ist. Nach der Aufspaltung der Molekülkomplexe nimmt also das austretende Wasser nicht dasselbe Volumen ein, das es im freien Zustande erfüllen würde; es unterliegt mithin auch nach der Aufspaltung der Komplexe noch einer kontrahierenden Kraft.

Eine Erklärung dieser Erscheinung finden wir nun nicht in der Solvattheorie; hier setzt vielmehr wieder die elektrolytische Dissociationstheorie ein: Nach dieser ist nämlich die Kontraktion des Wassers

[1]) Drud. Ann. **30**, 873 (1909).
[2]) Siehe die Ergänzungsliteratur S. 356.
[3]) Lieb. Ann. **109**, 325 (1859).

durch gelöste Elektrolyte eine Folge der Elektrostriktion der freien Ionen, d. h. sie wird durch deren elektrostatisches Feld hervorgerufen. Da mit steigender Temperatur die Dissociation und mit ihr also auch die kontrahierende Wirkung[1]) zunimmt, so darf uns der geringe Betrag der Volumvermehrung des Hydratwassers aus diesem Grunde nicht wunder nehmen.

Hiermit braucht nun aber Heydweillers Ansicht von der Existenz der Hydratkomplexe, von der wir ja ausgingen, durchaus nicht zu fallen, denn die Theorie der Elektrostriktion allein könnte die beobachteten Abnormalitäten der Wärmeausdehnung nicht erklären.

Ein zweiter Grund für die ausserordentliche Kleinheit der abnormen Volumvermehrung mag dann wohl auch noch hierin liegen: Neuerdings neigt man immer mehr zu der Ansicht, dass neben den wohldefinierten, innerhalb bestimmter Intervalle beständigen Hydratkomplexen — wir wollen sie „wesentliche" nennen — auch noch solche von allen möglichen Zwischen-Zusammensetzungen existieren. Diese Komplexe werden also wohl im allgemeinen nicht lediglich an den Temperaturpunkten aufgespalten, an denen wir abnorme Leitfähigkeit, Dampfspannung und Wärmeausdehnung beobachten; ihre Aufspaltung wird vielmehr mit steigender Temperatur im allgemeinen stetig erfolgen. Nun ist natürlich die Zahl der neben diesen wenig definierten Hydratkomplexen noch vorhandenen wesentlichen viel kleiner, als wenn nur sie allein in der Lösung existierten, und daher kann sich ihre Aufspaltung an den abnormen Punkten nicht besonders stark bemerkbar machen. Dieser Grund allein würde indessen wohl kaum allen Ansprüchen gerecht werden; denn, wenn wir wieder Schiffs Berechnung in Betracht ziehen, so würden wir in dem Falle zu dem Schlusse kommen, dass die Anzahl der wesentlichen Hydrate, die die Anomalien zeitigen, eine ganz minimale sei, was doch wohl nach den Arbeiten von Jones u. a. m. sicher nicht anzunehmen ist.

Wir sehen, wie bei diesen Gedankengängen die Anschauungen der Dissociationstheorie und der Hydratationstheorie in gleicher Weise[2])

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 87 (1907), findet, dass bei Lösungen des guten Elektrolyten Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4 \cdot J$, in den verschiedensten Lösungsmitteln mit wachsender Dissociation stets eine Kontraktion verbunden ist.

[2]) Vgl. die Arbeiten von J. Trötsch, Wied. Ann. **41**, 259 (1890); P. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401 (1900); A. Hantzsch und A. Vagt, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 705 (1901); A. Werner, Lieb. Ann. **322**, 267 ff., (305!) (1902); J. Livingstone, R. Morgan und C. W. Kanolt, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 365 (1904); A. W. B. Roozeboom und A. H. W. Aten,

beteiligt sind; es wird wohl kaum gelingen, mit einer von ihnen allein die beobachteten Wärmeausdehnungserscheinungen zu erklären; denn wohl sagt uns die Hydrattheorie, weshalb sie eintreten, ihre Grössenordnung aber kann sie nicht erklären; die Dissociationstheorie andererseits gibt uns Mittel an Hand, die ausserordentliche Kleinheit der Abnormalitäten zu erklären, sie kann aber keinen Grund für ihr Auftreten geben.

Ähnliche Erscheinungen wie beim $CaBr_2$ finden wir auch in den folgenden Messungen an einer Calciumchloridlösung.

B. Calciumchlorid, $CaCl_2$.

In den Vorversuchen pro 0·1° zeigen sich folgende Abnormalitäten:

I.	Punkt	bei	18·7°	bis	18·8°
II.	„	„	25·5°	„	25·6°
III.	„	„	29·7°	„	29·8°
IV.	„	„	36·8°	„	36·9°
V.	„	„	41·3°	„	41·4°
VI.	„	„	47·5°	„	47·6°
VII.	„	„	49·4°	„	49·5°
VIII.	„	„	58·3°	„	58·4°

Ausserdem liegen fragliche Punkte bei

in *A*	in *B*
9) 34·8°	—
10) 47·1°	—
—	11) 47·8°
12) 48·7°	—
—	13) 48·8°
14) 48·9°	—
15) 49·9°	—
—	16) 61·7°

In den folgenden Tabellen 12 bis 23 finden sich die Haupt- und Ergänzungsmessungen für den I.—V. und VIII. abnormen Punkt, und zwar sind meistens der Anfang einer jeden Messung, die Umgebung des abnormen Punktes und der Schluss jeder Messung angeführt.

Diese Tabellen weisen mehrere Eigentümlichkeiten auf, vgl. Tabelle 12, S. 331.

Die Verschiedenheit des abnormen Punktes in der Tabelle 7 *A*

Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 449 (1905); H. C. Jones, Die Natur der Hydrate, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 430 (1906); J. J. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 750 (1906); H. C. Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 325—381 (1910).

Tabelle 12.

Hauptmessung für $CaCl_2$ bei 18°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	*A* Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	*B* Zeit u. Bemerkung.
0·45	17·20	3·75	3·5[1])	33·5		[1]) *A* begann bei 17,10° Konz.: 12·775 g/100	0·58	17·20	10·55	—	—		
	17·21	4·10	3·5					17·21	10·90	3·5	—		
	17·22	4·40	3·0		$\tau = 16{\cdot}5°$			17·22	11·20	3·0	—		
				usw.						usw.			
	18·68	53·35	3·0	34·0				18·68	31·15	3·5	34·0		
	18·69	53·70	3·5			s. Fig. 5		18·69	31·50	3·5			
1·95	18·70	54·05	3·5	34·0			2·02	18·70	31·80	3·0	33·5		
1·96	18·71	54·40	3·5	34·0			2·03	18·71	32·15	3·5	34·0		
1·97	18·72	55·00	6·0			Th. sinkt	2·04	18·72	32·50	3·5	34·0		
1·97	18·72	55·05	0·5	37·5		(0·001°)	2·05	18·73	33·15	6·5	37·5		Th. sinkt
1·98	18·73	55·35	3·0	37·0			2·05	18·73	33·10	−0·5	37·0		(0·001°)
	18·74	55·70	3·5	37·0			2·06	18·74	33·50	4·0	37·5		
2·00	18·75	56·00	3·0	36·5				18·75	33·85	3·5	37·5		
	18·76	56·35	3·5	36·5				18·76	34·20	3·5	37·5		
	18·77	56·65	3·0	36·0				18·77	34·50	3·0	37·0		
	18·78	56·95	3·0	36·0		abgesaugt	2·10	18·78	34·85	3·5	37·0		
	18·79	32·30	—	—				18·79	35·20	3·5	37·0		
2·05	18·80	32·65	3·5	—			2·12	18·80	35·55	3·5	37·5		
	18·81	33·00	3·5	—				18·81	35·90	3·5	37·5		
	18·82	33·35	3·5	—				18·82	36·20	3·0	37·0		
	18·83	33·70	3·5	—				18·83	36·55	3·5	34·0		
	18·84	34·00	3·0	—		Beckm.-Th.		18·84	36·85	3·0	33·5		
	18·85	34·35	3·5	—		wird unbrauchbar							

und *B* mag hier an der etwas unsichern Einstellung des Beckmannschen Thermometers liegen, das nach Messung *A* unbrauchbar wurde.

Auffallend ist die Erscheinung, dass an dem abnormen Punkte das Thermometer plötzlich etwas sinkt, während sich der Faden vorschiebt (in *A*). Der nächstliegende Gedanke ist der, dass die Volumausdehnung ihrem absoluten Betrage nach gar nicht abnormal ist; denn die Lösungstemperatur bleibt ja hinter der Badtemperatur immer etwas zurück und wird ihr bei ihrem plötzlichen Rückgange annähernd gleich werden; mithin kommt zu der gewöhnlichen Ausdehnung noch ein gewisser Betrag hinzu, der in den δ-Werten einen plötzlichen Sprung hervorbringen muss. Diese Erklärung kann indessen nicht stichhaltig sein, denn in diesem Falle müssten, sobald die Temperatur dann weiter steigt, die Δ-Werte im folgenden 0,1°-Intervall, also bis 18,82°, allmählich abnehmen, da doch die Lösungstemperatur nun auch allmählich wieder hinter der Badtemperatur zurückzubleiben beginnt, und der

Faden schon bald seinen normalen Stand wieder einnimmt. Messung *A* und besonders *B* zeigen aber nichts derartiges, und ebensowenig tritt dies in den folgenden Tabellen ein; die Erscheinung muss also einen andern Grund haben.

Es ist nun absolut nicht einzusehen, dass etwa plötzlich die Temperatursteigerung unstetig werden oder das Beckmannsche Thermometer unrichtige Angaben machen sollte; es bleibt also nur noch der Schluss, dass die Lösung dem Bade an dem abnormen Punkte Wärme entzieht, das heisst aber: dass die Aufspaltung des Hydratkomplexes einer Energiezufuhr benötigt. Dieser Schluss ist äusserst wichtig, da er gegen die vielfach geteilte Ansicht spricht, dass die Aufspaltung eines Hydratkomplexes lediglich den Übergang aus einem labilen Gleichgewichtszustande der Atome und Moleküle[1]) in den bei dem betreffenden Temperaturpunkte stabilen bedeutet. Zur Einleitung eines solchen Vorganges würde der kleinste Bruchteil einer kleinen Kalorie genügen, während eine einfache Rechnung zeigt, dass bei der Messung mindestens 20 Kalorien vom Bade an die Lösung abgegeben werden. Die Aufspaltung des Hydratkomplexes scheint also eine Art endothermischer chemischer Prozess zu sein[2]). Dass indessen die abnormen Punkte, bei denen derartige „chemische Prozesse" stattfinden, nicht so wohldefiniert sind wie andere Fixpunkte bei Lösungen, z. B. der Siede- oder Gefrierpunkt oder der kritische Punkt — die beiden ersten sind bei gegebenen äussern Bedingungen an eine ganz bestimmte Stelle der Temperaturskala gebunden —, zeigt Tabelle 13, in der sich die anomale Volumvermehrung über Zweihundertstelgrad hin erstreckt, vgl. S. 333.

Eine besonders merkwürdige Erscheinung tritt in Tabelle 14 *A* und Tabelle 15 *B* zutage, die ich so deutlich ausgeprägt in keiner andern Messung wiedergefunden habe: Der Flüssigkeitsfaden in der Kapillare schwankt bei dem abnormen Punkte um eine mittlere Lage. Beachtenswert ist dabei, dass die Temperatur ungewöhnlich tief sinkt, und vielleicht wird man gerade hierin die Erklärung für die Erscheinung zu suchen haben. Aus irgend einem der Kontrolle entzogenen

[1]) Vgl. hierzu die Arbeit: „Über das labile Gleichgewicht der Atome" von E. Pringsheim, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 145 (1889).

[2]) W. H. Mc. Lauchlan, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 600 (1903); G. N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 343 (1900); J. Setschenow, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 117 (1889); siehe auch J. J. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 1 (1889) und G. N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 224 (1905); vgl. auch die Definition des Begriffs „Chemischer Prozess" in J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Bd. 1; 1, 8 (Leipzig, Barth, 1882).

Tabelle 13.

Ergänzungsmessung für $CaCl_2$ bei 18° (s. Tabelle 12).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
—	—	—	—	—		s. Fig. 7.	—	18·65	11·10	—	—		4^{35}
—	—	—	—	—			—	18·66	11·45	3·5	—		
—	18·67	—	—	—		3^{10}	—	18·67	11·75	3·0	—		
—	18·68	—	—	—			—	18·68	12·10	3·5	—		
—	18·69	12·45	—	—			—	18·69	12·45	3·5	—		
0·89	18·70	12·80	3·5	—			0·89	18·70	12·75	3·0	—		
0·90	18·71	13·10	3·0	—			0·90	18·71	13·10	3·5	—		
0·91	**18·72**	**13·55**	**4·5**	—			**0·91**	**18·72**	**13·70**	**6·0**	—		
0·91	**18·72**	**13·60**	**0·5**	—			**0·91**	**18·72**	**13·75**	**0·5**	—		
0·92	**18·73**	**14·10**	**5·0**	—			0·92	18·73	14·10	3·5	—		
0·92	**18·73**	**14·15**	**0·5**	—				18·74	14·45	3·5	—		
0·93	18·74	14·45	3·0	—				18·75	14·80	3·5	**37·0**		
	18·75	14·85	4·0	—				18·76	15·15	3·5	**37·0**		
	18·76	15·15	3·0	—				18·77	15·45	3·0	**37·0**		
	18·77	15·50	3·5	—				18·78	15·80	3·5	**37·0**		
	18·78	15·80	3·0	—		3^{35}		18·79	16·10	3·0	**36·5**		
	18·79	16·15	3·5	**37·0**									
0·99	18·80	16·45	3·0	**36·5**		Flamme langsam kleiner und dann sofort B:	0·99	18·80	16·45	3·5	**37·0**		
							1·00	18·81	16·75	3·0	**36·5**		
								18·82	17·10	3·5	33·5		
								18·83	17·45	3·5	33·5		
								18·84	17·75	3·0	33·0		5^{19}

Tabelle 14.

Hauptmessung für $CaCl_2$ bei 25°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
1·15	24·86	2·35	—	—		s. Fig. 16.	1·20	24·92	18·40	—	—		
	24·87	2·70	3·5	—				24·93	18·75	3·5	—		
	24·88	3·00	3·0	—				24·94	19·05	3·0	—		
			usw.							usw.			
	25·54	25·20	3·0	33·0				25·54	39·25	4·0	33·5		
1·83	25·55	25·55	3·5	33·0			1·83	25·55	39·55	3·0	33·0		
1·84	25·56	26·30	7·5	37·5			1·84	25·56	40·15	6·0	36·0		Th. sinkt
ca.1·835	25·555	25·65	—6·5				1·85	25·57	40·45	3·0	35·5		kaum merklich
ca.1·838	25·558	26·20	5·5					25·58	40·80	3·5	36·0		
1·840	25·56	26·10	—1·0	35·5				25·59	41·15	3·5	36·0		
1·85	25·57	26·45	3·5	35·5			1·88	25·60	41·45	3·0	36·0		
	25·58	26·75	3·0	35·5				25·61	41·80	3·5	36·5		
	25·59	27·10	3·5	35·5				25·62	42·20	4·0	37·0		
			usw..							usw.			
3·12	26·84	26·50	3·5	34·0			3·12	26·84	29·60	3·5	34·0		
	26·85	26·85	3·5	35·0				26·85	29·95	3·5	34·5		
	26·86	27·20	3·5	34·5									

Grund ist zunächst zur Aufspaltung des Komplexes ein zu grosser Energiebetrag von der Lösung aufgenommen worden, was sich an dem abnorm hohen δ-Werte zeigt; dadurch sinkt die äussere Temperatur so sehr, dass die Lösung sich im nächsten Moment wieder über den abnormen Punkt hinaus abkühlt, wobei sie gleichzeitig dem exothermischen Prozesse entsprechend noch Wärme abgibt (siehe besonders 15 *B*); darauf nimmt sie wieder einen neuen Energiebetrag auf usw.:

Tabelle 15.

Ergänzungsmessung für $CaCl_2$ bei 25° (s. Tabelle 14).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	*A* Zeit u. Bemerkung.
—	—					
1·76	25·48	10·00	—	—		10^{00}—10^{30}
	25·49	10·35	3·5	—		
1·78	25·50	10·70	3·5	—		
	25·51	11·00	3·0	—		
1·80	25·52	11·35	3·5	—		
	25·53	11·70	3·5	—		
	25·54	12·05	3·5	—		
1·83	25·55	12·40	3·5	—		
1·84	**25·56**	**12·95**	**5·5**	—		
<1·84	<**25·56**	**13·05**	**1·0**	—		
1·85	25·57	13·35	3·0	—		
	25·58	13·70	3·5	**37·0**		
	25·59	14·00	3·0	**36·5**		
1·88	25·60	14·35	3·5	**36·5**		11^{00}; Flamme klein; dann sofort *B*:

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	*B* Zeit u. Bemerkung.
1·75	25·47	9·60	—	—		12^{10}
	25·48	9·95	3·5	—		s. Fig. 19
	25·49	10·35	4·0	—		
1·78	25·50	10·65	3·0	—		
	25·51	11·00	3·5	—		
1·80	25·52	11·35	3·5	—		12^{22}
	25·53	11·70	3·5	—		
	25·54	12·10	4·0	—		
	25·55	12·40	3·0	—		
1·84	25·56	12·70	3·0	—		12^{31}
<1·83	<**25·55**	**13·40**	**7·0**	—		
1·83	**25·55**	**12·95**	**4·5**	—		
1·838	**25·558**	**13·30**	**3·5**	—		
1·84	**25·56**	**13·40**	**1·0**	—		$12^{32·5}$
1·85	**25·57**	**13·40**	**0·0**	**38·0**		
1·86	25·58	13·75	3·5	**38·0**		
1·87	25·59	14·05	3·0	**37·0**		
1·88	**25·60**	14·35	3·0	**37·0**		
	25·61	14·70	3·5	**37·0**		12^{45}
1·90	**25·62**	15·05	3·5	**37·0**		
	25·63	15·35	3·0	**36·5**		
	25·64	15·70	3·5	**36·0**		
	25·65	16·05	3·5	**36·5**		
	25·66	16·40	3·5	**37·0**		
	25·67	16·70	3·0	33·0		12^{57}
	25·68	17·05	3·5	33·0		

Die beiden folgenden Tabellen 16 und 17 ordnen sich zwanglos dem bisher Gesagten unter, vgl. S. 335.

In Tabelle 18 scheint wieder das Beckmannsche Thermometer vor Messung *B* nicht genau genug eingestellt zu sein, vgl. Tabelle 18 und 19, S. 336.

In Tabelle 20 beobachten wir wieder ein Schwanken wie in Tabelle 14 und 15, vgl. Tabelle 20 und 21, S. 337.

Für Tabelle 22 gilt das für Tabelle 18 Gesagte; in 23 *B* ist offenbar 58·39° kein abnormer Punkt, vgl. Tabelle 22 und 23, S. 338.

Tabelle 16.

Hauptmessung für $CaCl_2$ bei 29°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.
1·52	29·21	29·75	3·5	—		s. Fig. 10
	29·22	30·15	4·0	—		
	29·23	30·45	3·0	—		
	29·24	30·80	3·5	—		
				usw.		
1·97	29·66	45·05	3·5	34·0		
	29·67	45·40	3·5	—		
	29·68	45·70	3·0	33·5		
2·00	29·69	46·05	3·5	—		
2·01	29·70	46·40	3·5	33·5		
2·02	**29·71**	**46·85**	**4·5**	**34·0**		
2·03	**29·72**	**47·40**	**5·5**	**36·5**		
2·04	29·73	47·70	3·0	**36·5**		
	29·74	48·05	3·5	**36·5**		
	29·75	48·40	3·5	**37·0**		
	29·76	48·75	3·5	**37·0**		
	29·77	49·05	3·0	**36·5**		
				usw.		
2·30	29·99	56·50	3·0			
2·31	30·00	56·85	3·5	34·5		

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
1·62	29·31	14·45	—	—		
	29·32	14·75	3·0	—		
	29·33	15·10	3·5	—		
	29·34	15·40	3·0	—		
				usw.		
1·97	29·66	26·25	3·5	34·0		
	29·67	26·60	3·5			
	29·68	26·90	3·0	34·0		
2·00	29·69	27·25	3·5			
2·01	29·70	27·55	3·0	33·5		
	29·71	27·90	3·5			
2·03	29·72	28·25	3·5	34·0		
2·04	**29·73**	**28·85**	**6·0**	**36·5**		Temp.
2·05	29·74	29·20	3·5	**36·0**		steht ein
	29·75	29·55	3·5	**36·5**		wenig
	29·76	29·90	3·5	**36·5**		
	29·77	30·25	3·5	**36·5**		
				usw.		
2·34	30·03	39·10	3·5			
	30·04	39·50	4·0	34·5		

Tabelle 17.

Ergänzungsmessung für $CaCl_2$ bei 29° (s. Tabelle 16).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.
1·97	29·66	26·30	—	—		s. Fig. 8
	29·67	26·65	3·5	—		
	29·68	26·95	3·0	—		
2·00	29·69	27·25	3·0	—		
2·01	29·70	27·55	3·0	—	28°; 16°	
2·02	29·71	27·85	3·0	—		
2·03	**29·72**	**28·00**	**1·5**	—		
2·03	**29·72**	**28·15**	**1·5**	—		
2·04	**29·73**	**28·70**	**5·5**	—		
2·04	**29·73**	**28·80**	**1·0**	—		
2·05	29·74	29·15	3·5	—		
	29·75	29·50	3·5	—		
	29·76	29·90	4·0	**36·0**		
	29·77	30·20	3·0	**35·5**		
	29·78	30·55	3·5	**36·0**		
2·10	29·79	30·95	4·0	**37·0**		
2·11	29·80	31·35	4·0	**38·0**		

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
—	—	—	—	—		
—	—	—	—	—		
1·99	29·68	12·40	—	—		
2·00	29·69	12·75	3·5	—		
2·01	29·70	13·10	3·5	—		
	29·71	13·40	3·0	—		
2·03	29·72	13·75	3·5	—		
2·04	**29·73**	**14·25**	**5·0**	—		
2·05	**29·74**	**14·70**	**4·5**	—		
2·06	29·75	15·05	3·5	—		
	29·76	15·40	3·5	—		
	29·77	15·75	3·5	—		
	29·78	16·05	3·0	**36·5**		
2·10	29·79	16·40	3·5	**36·5**		
2·11	29·80	16·70	3·0	**36·0**		
	29·81	17·05	3·5	**36·5**		
	29·82	17·35	3·0	**36·0**		
	29·83	17·70	3·5	**34·5**		
	29·84	18·00	3·0	33·0		
	29·85	18·35	3·5	33·5		
	29·86	18·75	4·0	33·5		
	29·87	19·05	3·0	33·0		
	29·88	19·40	3·5	33·5		

Tabelle 18.

Hauptmessung für $CaCl_2$ bei 36°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
0·76	36·48	6·20	—	—	30°; 16°	s. Fig. 11	0·91	35·96	10·75	—	—		
	36·49	6·55	3·5	—				35·97	11·05	3·0	—		
0·78	36·50	6·90	3·5	—				35·98	11·40	3·5	—		
	36·51	7·25	3·5	—				35·99	11·75	3·5	—		
0·80	36·52	7·55	3·0	—			0·95	36·00	12·10	3·5	—		
			usw.							usw.			
1·02	36·74	15·25	3·5				1·69	36·74	37·45	3·5	34·5		
	36·75	15·55	3·0	35·0			1·70	36·75	37·80	3·5	34·5		
	36·76	15·85	3·0					36·76	38·10	3·0	34·0		
	36·77	16·20	3·5					36·77	38·50	4·0	34·5		
	36·78	16·60	4·0					36·78	38·85	3·5	34·0		
	36·79	16·90	3·0				1·74	36·79	39·20	3·5	34·5		
1·08	36·80	17·25	3·5	34·5			1·75	**36·80**	**39·85**	**6·5**	**37·5**		
	36·81	17·55	3·0	34·0			1·745	**36·795**	**39·80**	**−0·5**			
1·10	36·82	17·95	4·0	34·0			1·75	**36·80**	**39·90**	**1·0**	**38·0**		
	36·83	18·25	3·0	33·5			1·76	36·81	40·20	3·0	**38·0**		
1·12	**36·84**	**18·90**	**6·5**	**36·5**				36·82	40·55	3·5	**37·5**		
1·122	**36·842**	**18·95**	**0·5**					36·83	40·85	3·0	**37·5**		
1·13	36·85	19·30	3·5	**37·5**		Bei 36·90°: $\Delta = 38·0$							
			usw.							usw.			
1·32	37·04	25·80	3·5				2·25	37·30	57·05	3·0	34·0		
	37·05	26·15	3·5	34·0				37·31	57·40	3·5	34·5		

Tabelle 19.

Ergänzungsmessung für $CaCl_2$ bei 36° (s. Tabelle 18).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
—	—	—	—	—	34°; 16°		1·68	36·73	10·15	—	—		
1·69	36·74	10·45	—	—				36·74	10·45	3·0	—		
1·70	36·75	10·80	3·5	—			1·70	36·75	10·75	3·0	—		
	36·76	11·10	3·0	—				36·76	11·15	4·0	—		
	36·77	11·50	4·0	—				36·77	11·45	3·0	—		
	36·78	11·85	3·5	—			1·73	36·78	11·80	3·5	—		
1·74	36·79	12·15	3·0	—			1·74	**36·79**	**12·25**	**4·5**	—		
1·75	**36·80**	**12·65**	**5·0**	—		Th. steht kurz	**1·75**	**36·80**	**12·70**	**4·5**	—		
1·76	**36·81**	**13·15**	**5·0**	—			**1·76**	**36·81**	**13·15**	**4·5**	—		
1·77	36·82	13·45	3·0	—			1·77	36·82	13·45	3·0	—		
	36·83	13·80	3·5	—				36·83	13·75	3·0	**36·0**		
	36·84	14·10	3·0	**36·5**				36·84	14·05	3·0	**36·0**		
1·80	36·85	14·50	4·0	**37·0**			1·80	36·85	14·40	3·5	**36·5**		
	36·86	14·85	3·5	**37·5**				36·86	14·75	3·5	**36·0**		
	36·87	15·15	3·0	**36·5**				36·87	15·15	4·0	**37·0**		
	36·88	15·50	3·5	**36·5**				36·88	15·45	3·0	**36·5**		
	36·89	15·85	3·5	**37·0**				36·89	15·80	3·5	**35·5**		
1·85	36·90	16·20	3·5	**35·5**			1·85	36·90	16·15	3·5	**34·5**		
	36·91	16·50	3·0	33·5				36·91	16·45	3·0	33·0		
	36·92	16·85	3·5	34·0				36·92	16·80	3·5	33·5		
								36·93	17·10	3·0	33·5		
								36·94	17·50	4·0	34·5		

Tabelle 20.

Hauptmessung für $CaCl_2$ bei 41°.

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
1·34	40·67	1·65	—	—	33°; 14°	s. Fig. 17	1·35	40·68	2·05	—	—		
	40·68	2·00	3·5	—				40·69	2·35	3·0	—		
			usw.							usw.			
1·96	41·29	23·00	4·0				1·96	41·29	22·85	3·5			
1·97	41·30	23·30	3·0	34·5			1·97	41·30	23·20	3·5	34·5		
	41·31	23·65	3·5	34·5				41·31	23·55	3·5	34·0		
	41·32	24·00	3·5	35·0			1·99	41·32	23·90	3·5	34·5		
2·00	41·33	24·35	3·5	35·0			2·00	41·33	24·35	4·5	35·5		
2·01	41·34	24·90	5·5	37·5			2·01	41·34	24·85	5·0	37·5		
2·005	41·335	24·75	–1·5				2·02	41·35	25·15	3·0	37·0		
2·01	41·34	24·90	1·5	37·5				41·36	25·50	3·5	37·0		
2·02	41·35	25·25	3·5	37·5				41·37	25·85	3·5	37·0		
	41·36	25·55	3·0	36·0				41·38	26·20	3·5	37·0		
	41·37	25·90	3·5	36·5				41·39	26·55	3·5	37·0		
	41·38	26·25	3·5	36·5			2·07	41·40	26·90	3·5	37·0		
	41·39	26·60	3·5	36·0				41·41	27·25	3·5	37·0		
2·07	41·40	26·95	3·5	36·5				41·42	27·60	3·5	37·0		
			usw.							usw.			
2·92	42·25	56·00	3·0	34·5			2·93	42·26	56·50	3·0	35·0		
	42·26	56·35	3·5	34·0				42·27	56·85	3·5	34·5		

Tabelle 21.

Ergänzungsmessung für $CaCl_2$ bei 41° (s. Tabelle 20).

Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	A Zeit u. Bemerkung.	Temp. rel.	Temp. abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	B Zeit u. Bemerkung.
1·93	41·26	20·20	—	—	37°; 15°	s. Fig. 20	—	—	—	—	—		s. Fig. 13
	41·27	20·55	3·5	—			—	—	—	—	—		
	41·28	20·90	3·5	—			1·95	41·28	20·95	—	—		
	41·29	21·25	3·5	—				41·29	21·30	3·5	—		
1·97	41·30	21·55	3·0	—			1·97	41·30	21·60	3·0	—		
	41·31	21·90	3·5	—				41·31	21·95	3·5	—		
1·99	41·32	22·25	3·5	—			1·99	41·32	22·25	3·0	—		
2·00	41·33	22·90	6·5	—			2·00	41·33	22·65	4·0	—		
2·01	41·34	>22·90	>0·0	—			2·01	41·34	23·10	4·5	—		
2·02	41·35	23·55	6·5	—			2·02	41·35	23·55	4·5	—		
2·03	41·36	23·90	3·5	37·0			2·03	41·36	23·95	4·0	—		
	41·37	24·25	3·5	37·0			2·04	41·37	24·30	3·5	—		
	41·38	24·55	3·0	36·5				41·38	24·60	3·0	36·5		
	41·39	24·90	3·5	36·5				41·39	24·95	3·5	36·5		
2·07	41·40	25·25	3·5	37·0			2·07	41·40	25·30	3·5	37·0		
	41·41	25·55	3·0	36·5				41·41	25·65	3·5	37·0		
	41·42	25·95	4·0	37·0				41·42	25·95	3·0	37·0		
2·10	41·43	26·30	3·5	34·0			2·10	41·43	26·30	3·5	36·5		
	41·44	26·65	3·5	37·5				41·44	26·65	3·5	35·5		
	41·45	27·00	3·5	34·5				41·45	27·05	4·0	35·0		
	41·46	27·35	3·5	34·5				41·46	27·40	3·5	34·5		
								41·47	27·70	3·0	34·0		
								41·48	28·05	3·5	34·5		

Tabelle 22.

Hauptmessung für $CaCl_2$ bei 58°.

Temperatur rel.	Temperatur abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*A* Zeit u. Bemerkung.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*B* Zeit u. Bemerkung.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*C* Zeit u. Bemerkung
1·45	57·10	0·45	3·5	—		21·45	3·5	35·0		15·45	3·5	—	s. Fig. 1
	57·11	0·80	3·5	—		21·75	3·0	34·0		15·85	4·0	—	
	57·12	1·15	3·5	—		22·15	4·0	35·0		16·20	3·5	—	
		usw.					usw.				usw.		
2·65	58·30	42·45	3·5	35·5		20·70	3·0	34·0		24·65	3·0	35·0	
	58·31	42·80	3·5	35·0		21·05	3·5	34·5		25·00	3·5	34·5	
2·67	58·32	43·15	3·5	35·5		21·40	3·5	34·0		25·30	3·0	34·5	
2·68	**58·33**	|	|	|		|	|	|		**25·95**	**6·5**	**37·5**	
>2·68	**>58·33**	|	|	|		|	|	|		**26·00**	**0·5**	|	
2·68	58·33	43·45	3·0	35·0		21·75	3·5	34·5		|	|	|	
2·69	**58·34**	|	|	|		|	|	|		**26·00**	**0·0**	|	
2·69	**58·34**	43·85	4·0	35·0		22·10	3·5	34·5		**26·35**	**3·5**	**37·5**	
2·70	**58·35**	**44·55**	**7·0**	**38·5**		22·45	3·5	35·0		26·75	4·0	**38·5**	
<2·70	**<58·35**	**44·60**	**0·5**	|		|	|	|		|	|	|	
2·71	58·36	44·95	3·5	**39·0**		22·80	3·5	35·0		27·05	3·0	**38·0**	
2·72	**58·37**	|	|	|		**23·50**	**7·0**	**38·5**		|	|	|	
2·72	58·37	45·30	3·5	**39·5**		|	|	|		27·45	4·0	**38·5**	
	58·38	45·65	3·5	**39·0**		23·85	3·5	**38·5**		27·80	3·5	**38·0**	
	58·39	46·05	4·0	**39·5**		24·20	3·5	**38·0**		28·15	3·5	**38·0**	
2·75	58·40	46·35	3·0	**39·0**		24·55	3·5	**38·5**		28·45	3·0	**38·0**	
		usw.					usw.				usw.		
3·36	59·01	9·90	4·0	36·0		45·85	3·5	36·0		49·70	3·0	34·5	
	59·02	10·20	3·0	35·0		46·20	3·5	36·0					

Tabelle 23.

Ergänzungsmessung für $CaCl_2$ bei 58° (siehe Tabelle 22).

Temperatur rel.	Temperatur abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	*A* Zeit u. Bemerkung.	Temperatur rel.	Temperatur abs.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	Aussent. t Wassert. τ	*B* Zeit u. Bemerkung
2·65	58·30	18·75	—	—			—	—	—	—	—		
	58·31	19·10	3·5	—			—	—	—	—	—		
	58·32	19·40	3·0	—			2·67	58·32	19·40	—	—		
	58·33	19·80	4·0	—				58·33	19·75	3·5	—		
2·69	58·34	20·15	3·5	—				58·34	20·10	3·5	—		
2·70	**58·35**	**20·30**	**1·5**	—			2·70	58·35	20·40	3·0	—		
2·702	**58·352**	**20·45**	**1·5**	—			**2·71**	**58·36**	**20·90**	**5·0**	—		
2·708	**58·358**	**20·85**	**4·0**	—			**2·712**	**58·362**	**21·00**	**1·0**	—		
2·71	**58·36**	**21·00**	**1·5**	—			2·72	58·37	21·30	3·0	—		
2·72	58·37	21·35	3·5	—				58·38	21·65	3·5	—		
	58·38	21·70	3·5	—			**2·74**	**58·39**	**22·10**	**4·5**	—		?
	58·39	22·10	4·0	—									
							2·75	58·40	22·40	3·0	—		
2·75	58·40	22·45	3·5	**37·0**				58·41	22·80	4·0	—		
	58·42	22·80	3·5	**37·0**				58·42	23·15	3·5	**37·5**		
	58·41	23·15	3·5	**37·5**				58·43	23·50	3·5	**37·5**		
	58·43	23·55	4·0	**37·5**				58·44	23·85	3·5	**37·5**		
	58·44	23·90	3·5	**37·5**			2·80	58·45	24·15	3·0	**37·5**		
2·80	58·45	24·20	3·0	**39·0**				58·46	24·50	3·5	**36·0**		
	58·46	24·55	3·5	35·5				58·47	24·85	3·5	35·5		
	58·47	24·90	3·5	35·5	4 Stdn. später *B*			58·48	25·20	3·5	35·5		Bei 58·50° $\Delta = 34·5$

Um die Übersicht nicht zu erschweren, habe ich die Messungen über den VIII. Punkt vor denen über den VI. und VII. Punkt gebracht, und aus demselben Grunde will ich ebenfalls noch vorwegnehmen, dass sich die fraglichen Punkte 9) bei 34·8° und 16) bei 61·7° (siehe S. 330) nicht verifizieren liessen.

Beim VI. und VII. Punkte treten noch wieder neue Erscheinungen auf.

Da der Vorversuch zwischen 47 und 51° neben dem VI. und VII. Punkte noch 6 fragliche 10) bis 15) ergeben hatte, untersuchte ich in der Hauptmessung dieses ganze Intervall eingehend. Dabei wurden zunächst die Punkte VI) und VII) verifiziert; ausserdem aber ergab sich, dass auch in dieser Hauptmessung nicht alle fraglichen Punkte ausgeschaltet werden konnten, da sowohl vor Punkt VI) wie auch vor VII) wieder je ein fraglicher Punkt auftrat, den die Parallelmessung nicht an derselben Stelle aufwies. Ehe ich also Ergänzungsmessungen vornahm, untersuchte ich in einer zweiten Hauptmessung dasselbe Intervall noch einmal; auch jetzt traten wieder neue fragliche Punkte auf, und daher war an einen zufälligen Messungsfehler nicht zu denken.

In Tabelle 24 führe ich die vier Parallelmessungen für Punkt VI) an, vgl. S. 340 und 341.

Bei 47·5 bis 47·6° liegt also unzweifelhaft ein abnormer Punkt, der von derselben Art wie die sämtlichen bislang beobachteten Punkte ist; ausserdem aber verifizieren die vier parallelen Messungen das Vorhandensein eines abnormen Punkts, der nicht genau fixiert ist. Zweifellos wird das Eintreten dieses Punkts auch von bestimmten äussern Bedingungen abhängig sein; aber diese scheinen sich vollständig der Kontrolle zu entziehen. Der Komplex, der an diesem variablen Punkt gespalten wird, ist also anscheinend sehr wenig beständig; die geringste Unregelmässigkeit in der Energiezufuhr genügt zur Einleitung seiner Aufspaltung.

In Tabelle 25 finden wir ähnliche Verhältnisse, vgl. S. 342 und 343.

Die Existenz des VII. abnormen Punkts wird durch diese Messungen sichergestellt. In *A* bis *C* zeigt sich dann wieder ein variabler Punkt analog dem vor 47·5°; Messung *D*, die zwar keinen variablen abnormen Punkt enthält, aber anomale Δ-Werte anzeigt, bestätigt sehr gut die oben ausgesprochene Ansicht von der geringen Beständigkeit des betreffenden Hydratkomplexes; in einzelnen Teilen der Lösung wird der Komplex schon bei 49·0°, in allen andern nacheinander erst später aufgespalten.

Die Übersichtstabelle 2 (s. S. 349) gibt die Beziehung aller aufge-

Tabelle 24.

Hauptmessungen für $CaCl_2$ bei 47°.

Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*A* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*B* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*C* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*D* Bemerk.
46·92	21·55	4·0		s. Fig. 14	46·92	17·80	3·5			46·92	2·60	3·5	—		46·92	2·05	3·5	—	
46·93	21·85	3·0			46·93	18·10	3·0			46·93	2·90	3·0	—		46·93	2·40	3·5	—	
46·94	**22·25**	**4·0**	**35·0**		46·94	18·50	4·0			46·94	3·25	3·5	—		46·94	2·75	3·5	—	
46·95	**22·65**	**4·0**	**36·0**		46·95	18·85	3·5			46·95	3·65	4·0	—		46·95	3·10	3·5	—	
46·96	**23·05**	**4·0**	**36·0**		46·96	19·15	3·0			46·96	4·00	3·5	—		46·96	3·45	3·5	33·5	
46·97	**23·45**	**4·0**	**36·5**		46·97	19·50	3·5			46·97	4·35	3·5	34·0		46·97	3·80	3·5		
46·98	23·75	3·0	**36·0**		46·98	19·85	3·5			46·98	4·70	3·5			46·98	4·15	3·5		
46·99	24·10	3·5	**36·0**		46·99	20·20	3·5			46·99	5·00	3·0			46·99	4·50	3·5		
47·00	24·45	3·5	**36·0**		47·00	20·55	3·5	34·5		47·00	5·40	4·0	34·5		47·00	4·85	3·5	34·5	
47·01	24·75	3·0	**36·0**		47·01	20·95	4·0			47·01	5·70	3·0				usw.			
47·02	25·10	3·5	**35·5**		47·02	21·25	3·0			47·02	6·05	3·5			47·19	11·40	3·0		
47·03	25·45	3·5	**36·0**			usw.					usw.				47·20	11·75	3·5	35·0	
47·04	25·80	3·5	**35·5**		47·22	28·20	3·5			47·28	15·10	3·5		s. Fig. 12	**47·21**	**12·20**	**+4·5**	**35·5**	
47·05	26·15	3·5	**35·0**		47·23	28·50	3·0			47·29	15·40	3·0			**47·205**	**12·15**	**−0·5**		
47·06	26·45	3·0	34·0		**47·24**	**28·90**	**4·0**	**35·5**		47·30	15·75	3·5	35·0		**47·21**	**12·25**	**+1·0**	**36·0**	
47·07	26·85	4·0	34·0		**47·25**	**29·35**	**4·5**	**36·0**		47·31	16·10	3·5			>**47·21**	**12·30**	**+0·5**	**36·5**	
47·08	27·20	3·5			>**47·25**	**29·40**	**0·5**			**47·32**	**16·60**	**5·0**	**36·5**		47·22	12·65	3·5	**37·0**	
47·09	27·55	3·5			47·26	29·75	3·5	**36·0**		47·33	16·95	3·5	**36·5**		47·23	12·95	3·0	**37·0**	
47·10	27·90	3·5	34·5		47·27	30·10	3·5	**36·5**		47·34	17·30	3·5	**36·5**		47·24	13·35	4·0	**37·0**	
	usw.				47·28	30·40	3·0	**36·0**		47·35	17·65	3·5	**37·0**		47·25	13·65	3·0	**36·5**	
47·29	34·45	3·5			47·29	30·80	4·0	**36·5**		47·36	18·05	4·0	**37·0**		47·26	14·00	3·5	**36·5**	
47·30	34·80	3·5	34·5		47·30	31·10	3·0	**36·0**		47·37	18·35	3·0	**36·0**		47·27	14·35	3·5	**36·0**	
47·31	35·15	3·5			47·31	31·50	4·0	**36·5**		47·38	18·75	4·0	**36·5**		47·28	14·70	3·5	**36·0**	
47·32	35·50	3·5			47·32	31·85	3·5	**36·5**		47·39	19·10	3·5	**37·0**		47·29	15·10	4·0	**37·0**	
47·33	35·80	3·0			47·33	32·20	3·5	**37·0**		47·40	19·40	3·0	**36·5**		47·30	15·40	3·0	**36·5**	
47·34	36·15	3·5			47·34	32·50	3·0	**36·0**		47·41	19·80	4·0	**37·0**		47·31	15·80	4·0	**36·0**	
47·35	36·50	3·5	34·5		47·35	32·85	3·5	34·5		47·42	20·10	3·0	35·0		47·32	16·10	3·0	34·5	
47·36	36·85	3·5			47·36	33·15	3·0	34·0		47·43	20·45	3·5			47·33	16·40	3·0		
47·37	37·15	3·0	34·5		47·37	33·50	3·5	34·0		47·44	20·80	3·5	34·0		47·34	16·75	3·5	34·0	

Tabelle 24 (Fortsetzung).

Tabelle 24 (Fortsetzung).

Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*A* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*B* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*C* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*D* Bemerk.
47·45	39·90	3·0	34·0		47·45	36·25	4·0	34·0		47·45	21·15	3·5	35·0	s. Fig. 21	47·45	20·60	3·5	35·0	s. Fig. 6
47·46	40·30	4·0			47·46	36·60	3·5			47·46	21·45	3·0			47·46	20·95	3·5		
47·47	40·65	3·5			47·47	36·95	3·5			47·47	21·80	3·5			47·47	21·25	3·0		
47·48	41·00	3·5			47·48	37·35	4·0			47·48	22·10	3·0			47·48	21·65	4·0		
47·49	41·35	3·5			47·49	37·65	3·0			47·49	22·50	4·0			47·49	22·00	3·5		
47·50	41·70	3·5	34·5		47·50	38·00	3·5	34·5		47·50	22·80	3·0	34·0		47·50	22·30	3·0	34·5	
47·51	42·00	3·0			47·51	38·35	3·5			47·51	23·20	4·0			47·51	22·60	3·0		
47·52	42·35	3·5			47·52	38·65	3·0			47·52	23·50	3·0			47·52	22·95	3·5		
47·53	42·90	+ 5·5			47·53	39·05	4·0	35·0		47·53	24·15	+ 6·5			47·53	23·30	3·5		
47·525	42·85	− 0·5			47·54	39·55	5·0	37·0		47·52	23·95	− 2·0			47·54	23·85	5·5	36·0	
47·53	43·00	+ 1·5	37·5		47·55	40·10	5·5	38·5		>47·525	24·10	+ 1·5			>47·54	23·90	0·5	36·5	
47·54	43·30	3·0	37·0		47·56	40·45	3·5	38·5		47·53	24·20	+ 1·0	37·5		47·55	24·35	4·5	37·5	
47·55	43·65	3·5	37·5		47·57	40·80	3·5	38·5		47·54	24·55	3·5	37·5		47·56	24·65	3·0	37·0	
47·56	44·05	4·0	37·5		47·58	41·15	3·5	38·0		47·55	24·95	4·0	38·0		47·57	25·00	3·5	37·5	
47·57	44·40	3·5	37·5		47·59	41·50	3·5	37·5		47·56	25·25	3·0	38·0		47·58	25·35	3·5	37·0	
47·58	44·75	3·5	37·5							47·57	25·65	4·0	38·5		47·59	25·65	3·0	36·5	
47·59	45·10	3·5	37·5							47·58	25·95	3·0	38·5						
										47·59	26·30	3·5	38·0						
47·60	45·45	3·5	37·5		47·60	41·80	3·0	38·0		47·60	26·60	3·0	38·0		47·60	26·05	4·0	37·5	
47·61	45·75	3·0	37·5		47·61	42·15	3·5	38·0		47·61	26·90	3·0	37·0		47·61	26·35	3·0	37·5	
47·62	46·10	3·5	37·5		47·62	42·50	3·5	37·5		47·62	27·25	3·5	37·5		47·62	26·70	3·5	37·5	
47·63	46·45	3·5	34·5		47·63	42·90	4·0	38·5		47·63	27·55	3·0	33·5		47·63	27·05	3·5	37·5	
47·64	46·80	3·5			47·64	43·20	3·0	36·5		47·64	27·90	3·5			47·64	27·40	3·5	35·5	
47·65	47·15	3·5	35·0		47·65	43·55	3·5	34·5		47·65	28·30	4·0	33·5		47·65	27·80	4·0	34·5	
47·66	47·50	3·5			47·66	43·85	3·0			47·66	28·60	3·0			47·66	28·10	3·0		
47·67	47·85	3·5			47·67	44·20	3·5			47·67	28·95	3·5			47·67	28·45	3·5		
47·68	48·20	3·5			47·68	44·55	3·5			47·68	29·30	3·5			47·68	28·75	3·0		
47·69	48·55	3·5			47·69	44·90	3·5			47·69	29·60	3·0			47·69	29·15	4·0		
47·70	48·90	3·5	34·5		47·70	45·25	3·5	34·5		47·70	30·00	4·0	34·0		47·70	29·50	3·5	34·5	
47·71	49·20	3·0			47·71	45·55	3·0			47·71	30·35	3·5			47·71	29·85	3·5		

Tabelle 25.

Hauptmessungen für $CaCl_2$ bei 49°.

Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*A* Bemerk.
48·83	27·30	3·5		
48·84	27·65	3·5		
48·85	27·95	3·0	35·0	
48·86	28·30	3·5		
48·87	28·65	3·5		
48·88	28·95	3·0		
48·89	29·30	3·5		
|	|	|		
48·90	29·65	3·5	34·0	
48·91	30·00	3·5		
48·92	30·35	3·5		
48·93	30·70	3·5		
48·94	31·05	3·5		
48·95	31·35	3·0	34·0	
	usw.			
49·31	43·80	3·5	34·5	
49·32	44·15	3·5		
49·33	44·45	3·0		
49·34	44·80	3·5		
49·35	**45·30**	**5·0**	**36·0**	
49·345	**45·30**	**0·0**		
49·35	**45·30**	**0·0**	**36·0**	
49·36	45·65	3·5	**36·5**	
49·37	46·00	3·5	**36·0**	
49·38	46·35	3·5	**36·0**	
49·39	46·65	3·0	**35·5**	
49·40	47·05	4·0	**36·0**	
49·41	47·40	3·5	**36·0**	
49·42	47·75	3·5	**36·0**	

Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*B* Bemerk.
48·83	37·00	3·5		
48·84	37·30	3·0		
48·85	37·65	3·5	33·5	
48·86	38·05	4·0		
48·87	38·40	3·5		
48·88	38·75	3·5		
48·89	39·10	3·5		
|	|	|		
48·90	39·45	3·5	34·5	
48·91	39·75	3·0		
	usw.			
49·25	51·60	4·0	35·0	s. Fig. 9
49·26	51·95	3·5		
49·27	**52·30**	**3·5**		
> 49·27	**52·35**	**0·5**	**35·5**	
49·28	**52·70**	**3·5**		
> 49·28	**52·80**	**1·0**	**36·5**	
49·29	53·15	3·5	**36·0**	
49·30	53·59	3·5	**36·5**	
49·31	53·80	3·0	**36·0**	
49·32	54·15	3·5	**36·0**	
49·33	54·45	3·0	**35·5**	
49·34	54·80	3·5	**36·0**	
49·35	55·10	3·0	**35·0**	
49·36	55·50	4·0	**35·5**	
49·37	55·85	3·5	**35·5**	
49·38	56·20	3·5	34·0	
49·39	56·60	4·0	34·5	
49·40	56·90	3·0	34·0	

Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*C* Bemerk.
48·83	25·50	3·5	35·0	
48·84	25·85	3·5		
48·85	**26·25**	**4·0**		
< 48·85	**26·40**	**1·5**	**37·0**	
48·86	**26·80**	**4·0**	**37·5**	
48·87	27·10	3·0	**37·0**	
48·88	27·45	3·5	**37·0**	
48·89	27·75	3·0	**37·0**	
48·90	28·15	4·0	**37·0**	
48·91	28·45	3·0	**36·0**	
48·92	28·80	3·5	**36·5**	
48·93	29·10	3·0	**36·0**	
48·94	29·45	3·5	**36·0**	
48·95	29·85	4·0	34·5	
48·96	30·20	3·5	34·0	
48·97	30·50	3·0	34·0	
48·98	30·85	3·5	34·0	
	usw.			
49·19	38·05	3·0	34·5	
49·20	38·40	3·5	34·5	
49·21	38·70	3·0		
49·22	39·10	4·0		
49·23	39·45	3·5		
49·24	39·75	3·0		
49·25	40·10	3·5	34·5	
49·26	40·45	3·5		
49·27	40·85	4·0		
49·28	41·15	3·0		
49·29	41·50	3·5	34·5	

Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*D* Bemerk.
49·00	**13·80**	**3·5**	**35·0**	
49·01	**14·25**	**4·5**		
49·02	**14·55**	**3·0**		
49·03	**14·90**	**3·5**		
49·04	**15·20**	**3·0**		
49·05	**15·55**	**3·5**	**35·0**	
49·06	**15·90**	**3·5**		
46·07	**16·30**	**4·0**		
49·08	**16·60**	**3·0**		
49·09	**16·95**	**3·5**		
49·10	17·35	4·0	**35·5**	
49·11	17·70	3·5		
49·12	18·05	3·5		
49·13	18·40	3·5		
49·14	18·70	3·0		
49·15	19·10	4·0	**35·5**	
49·16	19·50	4·0		
49·17	19·85	3·5		
49·18	20·20	3·5		
49·19	20·55	3·5		
49·20	20·90	3·5	**35·5**	
49·21	21·20	3·0		
49·22	21·55	3·5		
49·23	21·85	3·0		
49·24	22·20	3·5		
49·25	22·55	3·5	34·5	
49·26	22·90	3·5		
49·27	23·25	3·5		
49·28	23·65	4·0		
49·29	23·95	3·0	34·0	

Tabelle 25 (Fortsetzung).

Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*A* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*B* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*C* Bemerk.	Temp.	Skala in cm	δ in mm	Δ in mm	*D* Bemerk.
49·40	47·05	4·0	36·0		49·40	56·90	3·0	34·0		49·40	5·20	3·5	—	Von 49·30	49·40	27·80	3·5	35·0	s. Fig. 15
49·41	47·40	3·5			49·41	57·25	3·5			49·41	5·55	3·5	—	bis 49·36°	49·41	28·10	3·0		
49·42	47·75	3·5			49·42	57·60	3·5			49·42	5·95	4·0	—	nichtabge-	49·42	28·45	3·5		
49·43	48·05	3·0			49·43	57·95	3·5			49·43	6·25	3·0	—	lesen, da-	49·43	28·75	3·0		
49·44	**48·45**	**4·0**	**36·5**		49·44	58·30	3·5			49·44	6 60	3·5	—	her ist es	**49·44**	**29·25**	**5·0**	**35·0**	
49·45	**49·05**	**6·0**	**37·5**		**49·45**	**58·70**	**4·0**	**36·0**		**49·45**	**7·10**	**+5·0**	—	unmög-	**49·45**	**29·85**	**6·0**	**38·0**	
49·46	49·35	3·0	**37·0**		**49·46**	**59·25**	**5·5**	**37·5**		**49·445**	**7·05**	**−0·5**	—	lich, diese	49·46	30·20	3·5	**38·5**	
49·47	49·75	4·0	**37·5**		49·47	59·60	3·5	**37·5**		**49·45**	**7·15**	**+1·0**	—	Δ-Werte	49·47	30·55	3·5	**39·0**	
49·48	50·05	3·0	**37·0**		49·48	59·95	3·5	**37·5**		49·46	7·50	3·5	—	zu bilden.	49·48	30·95	4·0	**39·0**	
49·49	50·40	3·5	**37·5**		49·49	60·35	4·0	**37·5**		49·47	7·85	3·5	**36·5**		49·49	31·25	3·0	**38·0**	
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	⋮		49·48	8·25	4·0	**37·0**		⋮	⋮	⋮	⋮	
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	⋮		49·49	8·55	3·0	**37·0**		⋮	⋮	⋮	⋮	
49·50	50·75	3·5	**37·0**		49·50	60·65	3·0	**37·5**		49·50	8·90	3·5	**37·0**		49·50	31·60	3·5	**38 0**	
49·51	51·05	3·0	**36·5**		49·51	61·00	3·5	**37·5**		49·51	9·30	4·0	**37·5**		49·51	31·90	3·0	**38 0**	
49·52	51·40	3·5	**36·5**		49·52	61·35	3·5	**37·0**		49·52	9·60	3·0	**36·5**		49 52	32·25	3·5	**38·0**	
49·53	51·75	3·5	**37·0**		49·53	61·70	3·5	**37·5**		49·53	9·90	3·0	**36·5**		49·53	32·55	3·0	**38·0**	
49·54	52·10	3·5	**36·5**		49·54	62·00	3·0	**37·0**		49·54	10·30	4·0	**37·0**		49·54	32·90	3·5	**36·5**	
49·55	52·40	3·0	33·5		49·55	62·35	3·5	**36·5**		49·55	10·60	3·0	34·5		49·55	33·30	4·0	34·5	
49·56	52·80	4·0			49·56	62·75	4·0	35·0		49·56	10·95	3·5	34·5		49·56	33·60	3·0		
49·57	53·15	3·5			49·57	63·05	3·0			49·57	11·30	3·5			49·57	33·95	3·5		
49·58	53·50	3·5			49·58	63·40	3·5			49·58	11·65	3·5			49·58	34·25	3·0		
49·59	53·85	3·5			49·59	63·70	3·0			49·59	12·00	3·5			49·59	34·65	4·0		
49·60	54·20	3·5	34·5		49·60	64·15	4·5	35·0		49·60	12·35	3·5	34·5		49·60	35·00	3·5	34·0	
49·61	54·55	3·5	·		49·61	64·45	3·0			49·61	12·65	3·0			49·61	35·35	3·5		
	usw.					usw.					usw.					usw.			
50·99	41·25	3·5	33·5		50·49	24·25	4·0	34·5		50·60	46·90	3·0	35·0		50·74	49·80	3·5	34·5	
51·00	41·60	3·5	34·0		50·50	24·60	3·5	34·5		50·61	47·25	3·5	35·0		50·75	50·10	3·0	34·0	
51·01	41·95	3·5	34·0		50·51	24·90	3·0	34·5		50·62	47·60	3·5	35·0		50·76	50·45	3·5	34·5	
51·02	42·25	3·0	34·0		50·52	25·25	3·5	34·5		50·63	47·90	3·0	35·0		50·77	50·80	3·5	34·0	

fundenen abnormen Punkte zu Hamachers und Gellers Arbeiten und weist eine recht befriedigende Übereinstimmung auf.

Übersehen wir nun die ganze Reihe der Messungen an der untersuchten Calciumchloridlösung, so finden wir: Auch die wässerige Calciumchloridlösung zeigt an verschiedenen Temperaturpunkten anomales Verhalten in der Wärmeausdehnung; die Punkte treten innerhalb der Temperaturintervalle auf, die auch durch abnorme elektrolytische Leitfähigkeit und Dampfspannung ausgezeichnet sind; acht abnorme Punkte sind genau fixiert, zwei andere erweisen sich als variabel; auch hier bestehen die sämtlichen Abnormalitäten in einer Volumvermehrung, deren Grössenordnung $+10^{-6}$ in bezug auf das untersuchte Volumen ist.

C. Baryumchlorid, $BaCl_2$, Kupferchlorid, $CuCl_2$, und Kupfersulfat, $CuSO_4$.

Die $BaCl_2$-Lösung lieferte vier abnorme Punkte bei:

I.	31·4	bis	31·5°
II.	37·3	„	37·4°
III.	46·3	„	46·4°
IV.	50·9	„	51·0°

Die $CuCl_2$-Lösung zeitigte drei Punkte bei:

? I.	20·1	bis	20·2°
II.	43·2	„	43·3°
III.	50·0	„	50·1°,

von denen jedoch der I. Punkt wegen der äusserst geringen Volumvermehrung unsicher ist.

Bei der $CuSO_4$-Lösung traten gar keine deutlich erkennbaren Punkte auf.

Die sämtlichen Abnormalitäten bestehen auch hier wieder in einer Volumvermehrung von der Grössenordnung $+10^{-6}$.

Eine Übersicht über die abnormen Punkte der $BaCl_2$- und $CuCl_2$-Lösungen im Vergleich zu Hamachers und Gellers Unstetigkeitsintervallen findet man in den Übersichtstabellen 3 und 4 (s. S. 349).

D. Einfluss der Konzentration.

In allen Vergleichstabellen meiner abnormen Punkte mit Hamachers und Gellers Unstetigkeitsintervallen habe ich ihre verschieden konzentrierten Lösungen mit je einer von meinen zusammengestellt, und dieses Vorgehen bedarf selbstredend einer Rechtfertigung.

Hamacher und Geller konstatieren, dass ihre Unstetigkeitsintervalle ziemlich unabhängig von der Konzentration sind; die Intervalle sind indes viel zu gross, als dass man eo ipso nun auch auf eine feste Lage der abnormen Punkte in allen Konzentrationen schliessen dürfte. Die Frage ist aber von grosser Bedeutung, da mit ihr entschieden wird, ob wir überhaupt in den Lösungen beständige Hydratkomplexe von einer bestimmten und in allen Konzentrationen gleichen Zusammensetzung — wesentliche haben wir sie genannt — annehmen müssen.

Es hat sich nun im Laufe der weiteren Messungen herausgestellt, dass die Konzentration auf die Lage der abnormen Punkte kaum einen Einfluss ausübt, indem eine 60fache Verdünnung nur eine Verschiebung der abnormen Punkte um höchstens 0·2° nach steigenden Temperaturen hin bewirkt.

Bei den Untersuchungen an vier verschieden konzentrierten Calciumchloridlösungen habe ich mich damit begnügt, pro 0·1° zu messen, und in der folgenden Tabelle 26 finden sich die Angaben für alle abnormen Punkte. Unter *A* stehen die abnormen Punkte der auf den Seiten 330 bis 344 untersuchten Calciumchloridlösung, deren Konzentration $\frac{12{\cdot}775\ \text{g}}{100\ \text{ccm}}$ war; *B* und *C* sind Parallelmessungen an einer halb so konzentrierten Lösung $\left(\frac{6{\cdot}392\ \text{g}}{100\ \text{ccm}}\right)$; in den Parallelmessungen *D* und *E* ist die Konzentration noch etwa $^1/_8$, und in Messung *F* beträgt sie nur noch etwa $^1/_{64}$ von der in *A*, vgl. Tabelle 26, S. 346—348.

Wir sehen also in der Tat in diesen Tabellen, dass die Konzentration auf die Lage der abnormen Punkte kaum einen Einfluss ausübt, und werden daher schliessen müssen, dass die wesentlichen Hydratkomplexe in allen Konzentrationen die gleiche Zusammensetzung haben.

Wenn wir dann weiter den Δ-Werten unsere Aufmerksamkeit zuwenden, so sehen wir zunächst, dass, abgesehen von Messung *A*, ihr absoluter Betrag von Konzentration zu Konzentration kaum variiert; quantitative Schlüsse können indessen hieraus auf die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten nicht gezogen werden, da ich zu den verschiedenen Messungen nicht dasselbe Gefäss benutzen konnte.

Wir sehen dann ferner, dass nicht nur die Grössenordnung der abnormen Volumzunahmen, sondern auch ihr absoluter Betrag in allen Messungen annähernd gleich bleibt. Diese Tatsache ist sehr auffällig, und man wird geneigt sein, daraus den Schluss zu ziehen, dass in allen Konzentrationen die Menge der beständigen, wesentlichen Hydratkomplexe dieselbe ist. Aber diese Folgerung besteht nicht zu Recht. Mit

Tabelle 26.

Messungen an verschieden konzentrierten $CaCl_2$-Lösungen pro $^1/_{10}$°.

A 12·775/100	Temp. abs.	6·392 g/100 *B* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	6·392 g/100 *C* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	1·595 g/100 *D* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	1·595 g/100 *E* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	0·199 g/100 *F* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm
	18·0	32·40	25·5	—	53·60	25·0	—	31·15	23·0	117·0	41·65	25·0	124·0	16·00	25·5	123·5
	18·1	34·90	25·0	125·0	2·35	—	—	33·50	23·5		1·95	—		18·45	24·5	
	18·2	37·40	25·0		4·85	25·0	—	35·85	23·5		4·50	25·5	siehe D 50·1°	20·90	24·5	
	18·3	39·85	24·5		7·30	24·5	124·0	38·15	23·0		6·95	24·5		23·30	24·0	
	18·4	42·40	25·5		9·80	25·0		40·55	24·0		9·40	24·5		25·70	24·0	
	18·5	44·90	25·0	125·0	12·30	25·0		42·90	23·5	118·5	11·90	25·0	—	28·20	25·0	122·0
	18·6	47·45	25·5		14·80	25·0	124·5	45·20	23·0		14·35	24·5	124·0	30·60	24·0	
18·7	18·7	49·90	24·5		17·25	24·5		47·55	23·5		16·90	25·5		33·05	24·5	
18·8	18·8	**52·65**	**27·5**		**19·90**	**26·5**		49·95	24·0		19·45	25·5		35·50	24·5	
	18·9	55·15	25·0		**22·55**	**26·5**		**52·45**	**25·0**		**22·10**	**26·5**		**38·10**	**26·0**	
	19·0	57·70	25·5	**128·0**	25·00	24·5	**127·0**	54·80	23·5	**119·0**	24·60	25·0	**127·0**	40·55	24·5	123·5
	19·1	4·25	—		27·50	25·0		3·75	—		27·10	25·0		43·05	25·0	
	19·2	6·75	25·0		30·05	25·5		6·05	23·0		29·65	25·5		45·55	25·0	
	19·3	9·20	24·5		32·55	25·0	**128·0**	8·35	23·0		32·20	25·5		48·00	24·5	
	19·4	11·65	24·5		35·05	25·0		10·65	23·0		34·65	24·5		2·35	—	
	19·5	14·15	25·0	—	37·60	25·5	126·0	13·00	23·5	—	37·10	24·5	125·0	4·80	24·5	—
	usw.															
	25·0	45·40	24·5	125·5	13·80	25·5	—	50·70	23·5	117·0	24·50	25·5	125·5	42·05	25·0	122·5
	25·1	47·90	25·0		16·30	25·0		2·70	—		26·95	24·5		44·50	24·5	
	25·2	50·45	25·5		18·85	25·5	125·5	5·00	23·0		29·50	25·5		47·00	25·0	
	25·3	52·95	25·0	125·0	21·30	24·5		7·35	23·5		32·00	25·0		49·40	24·0	
	25·4	55·40	24·5		23·75	24·5		9·75	24·0		34·55	25·5		6·90	—	
25·5	25·5	1·70	—		26·25	25·0	124·5	12·10	23·5	—	37·00	24·5	125·0	9·30	24·0	—
25·6	25·6	**4·50**	**28·0**		**28·90**	**26·5**	**126·0**	14·40	23·0	117·0	39·50	25·0		11·75	24·5	
	25·7	7·00	25·0		**31·60**	**27·0**	**127·5**	**16·90**	**25·0**		**42·15**	**26·5**	**126·5**	**14·40**	**26·5**	
	25·8	9·45	24·5		34·05	24·5		19·30	24·0		44·60	24·5		16·90	25·0	
	25·9	11·90	24·5		36·55	25·0	**128·0**	21·60	23·0		47·10	25·0	**125·5**	19·30	24·0	
	26·0	14·40	25·0	**127·0**	39·00	24·5	**127·5**	23·95	23·5	**118·5**	49·65	25·5	**126·5**	21·75	24·5	124·5
	26·1	16·95	25·5		41·50	25·0		26·25	23·0		3·60	—		24·20	24·5	
	26·2	19·50	25·5		44·00	25·0		28·60	23·5		6·15	25·5		26·70	25·0	
	usw.															
	29·2	40 00	24·5		20·55	25·0		7·75	24·0		30·25	24·5		50·00	24·5	
	29·3	42·55	25·5	124·0	23·10	25·5		10·10	23·5		32·80	25·5		52·50	25·0	
	29·4	10·25	—		25·60	25·0		12·45	23·5		35·35	25·5		1·70	—	
	29·5	12·75	25·0		28·15	25·5	126·0	14·80	23·5	—	37·95	26·0	126·5	4·10	24·0	—
29·6	29·6	15·30	25·5		30·60	24·5		17·15	23·5	118·0	40·45	25·0		6·55	24·5	—
29·7	29·7	**18·15**	**28·5**		**33·30**	**27·0**	**126·5**	**19·60**	**24·5**	**118·5**	43·00	25·5		9·05	25·0	—
	29·8	20·60	24·5		35·85	25·5	**127·5**	21·95	23·5	**118·5**	**45·70**	**27·0**	**129·0**	**11·65**	**26·0**	
	29·9	**23·10**	**25·0**	**128·5**	38·35	25·0	**127·5**	**24·35**	**24·0**	**118·0**	48·15	24·5		14·15	25·0	
	30·0	25·65	25·5	**129·0**	40·80	24·5	**126·5**	26·75	24·0	**119·5**	50·65	25·0	**127·5**	16·65	25·0	125·5
	30·1	28·15	25·0		43·35	25·5		29·10	23·5		1·50	—		19·05	24·0	
	30·2	30·60	24·5		45·90	25·5		31·40	23·0		4·00	25·0		21·55	25·0	
	30·3	33·10	25·0		48·40	25·0		33·75	23·5		6·45	24·5		24·05	25·0	
	30·4	35·65	25·5		50·90	25·0		36·05	23·0		9·00	25·5		26·60	25·5	
	30·5	38·10	24·5	125·5	53·45	25·5	126·5	38·40	23·5	116·5	11·55	25·5	—	29·05	24·5	124·0
	30·6	40·60	25·0		8·75	—		40·75	23·5		14·05	25 0	125·5	31·45	24·0	
	30·7	43·15	25·5		11·25	25·0		43·05	23·0		16·60	25·5		33·85	24·0	
	30·8	45·65	25·0		13·75	25·0		45·40	23·5		19·15	25·5		36 35	25·0	
	30·9	48·15	25·0		16·30	25·5		47·70	23·0		21·65	25·0		38·90	25·5	

Tabelle 26 (1. Fortsetzung).

A 12·775/100	Temp. abs.	6·392 g/100 *B*			6·392 g/100 *C*			1·595 g/100 *D*			1·595 g/100 *E*			0·199 g/100 *F*		
		Skala in cm	Δ in mm	*D* in mm	Skala in cm	Δ in mm	*D* in mm	Skala in cm	Δ in mm	*D* in mm	Skala in cm	Δ in mm	*D* in mm	Skala in cm	Δ in mm	*D* in mm
	36·5	32·40	25·5	124·5	25·30	25·5	—	38·00	24·0	11·85	15·50	26·0	—	28·70	25·5	125·0
	36·6	34·90	25·0		27·85	25·5		40·30	23·0		18·05	25·5	127·0	31·25	25·5	
	36·7	37·35	24·5		30·35	25·0		42·65	23·5		20·55	25·0		33·65	24·0	
36·8	36·8	39·85	25·0		32·85	25·0	126·0	44·95	23·0		23·10	25·5		36·10	24·5	
36·9	**36·9**	**42·40**	**25·5**		**35·50**	**26·5**	**127·5**	47·35	24·0		**25·70**	**26·0**		**38·65**	**25·5**	
	37·0	**45·10**	**27·0**	**127·0**	37·95	24·5	**126·5**	**49·90**	**25·5**	**119·0**	**28·40**	**27·0**	**129·0**	**41·25**	**26·0**	125·5
	37·1	47·60	25·0		40·50	25·0		52·20	23·0	**119·0**	30·95	25·5	**129·0**	43·80	25·5	
	37·2	50·15	25·5		43·00	25·0		3·60	—		33·50	25·5		46·30	25·0	
	37·3	52·60	24·5	**127·5**	25·15	—		5·90	23·0		36·00	25·0		48·80	25·0	
	37·4	3·75	—		27·70	25·5		8·25	23·5		38·50	25·0		2·65	—	
	37·5	6·25	25·0		30·20	25·0	—	10·60	23·5	—	41·05	25·5	126·0	5·10	24·5	—
	37·6	8·70	24·5		32·75	25·5		12·95	23·5		43·55	25·0		7·50	24·0	
	37·7	11·20	25·0		35·20	24·5		15·35	24·0	117·5	46·15	26·0		10·05	25·5	
	37·8	13·65	24·5		37·70	25·0	125·5	17·65	23·0		48·65	25·0		12·55	25·0	
	37·9	16·15	25·0		40·25	25·5		20·00	23·5		51·20	25·5		15·10	25·5	
	usw.															
	41·0	42·60	25·0	124·5	15·95	24·5	125·0	53·75	24·0	118·5	26·70	25·5	127·5	41·40	25·5	126·0
	41·1	45·10	**25·0**		18·45	25·0		**2·15**	—		29·30	26·0		43·95	25·5	
	41·2	47·65	25·5		20·95	25·0		4·55	24·0		31·80	25·0		46·55	26·0	
	41·3	4·00	—		23·50	25·5		6·85	23·0		34·30	25·0		49·00	24·5	
41·4	41·4	6·40	24·0		26·00	25·0		9·25	24·0		36·90	26·0		3·15	—	
41·5	41·5	**9·05**	**26·5**	—	**28·80**	**28·0**	**128·5**	11·60	23·5	—	39·45	25·5	127·5	5·60	24·5	—
	41·6	**11·80**	**27·5**		31·30	25·0		**14·10**	**25·0**	**119·5**	**42·10**	**26·5**		**8·25**	**26·0**	
	41·7	14·30	25·0		33·85	25·5		16·40	23·0		**44·70**	**26·0**		10·85	26·0	
	41·8	16·75	24·5	**127·5**	36·35	25·0		18·80	24·0		**47·30**	**26·0**		13·30	24·5	
	41·9	19·25	25·0	**128·5**	38·90	25·5		21·20	24·0		49·80	25·0		15·85	25·5	
	42·0	21·75	25·0	**127·0**	41·40	25·0	124·0	23·55	23·5	**119·5**	52·35	25·5	**129·0**	18·40	25·5	**128·5**
	42·1	24·20	24·5		43·90	25·0		25·85	23·0		1·05	—		20·90	25·0	
	42·2	26·70	25·0		46·45	25·5		28·20	23·5		3·55	25·0		23·50	26·0	
	42·3	29·20	25·0		48·95	25·0		30·50	23·0		6·10	25·5		26·00	25·0	
	42·4	31·65	24·5		51·45	25·0	125·5	32·90	24·0		8·60	25·0		28·50	25·0	
	42·5	34·20	25·5	124·5	0·20	—		35·25	23·5	117·0	11·10	25·0	—	31·00	25·0	126·0
	42·6	36·75	25·5		2·65	24·5		37·60	23·5		13·65	25·5	126·0	33·55	25·5	
	42·7	39·25	25·0		5·15	25·0		40·00	24·0		16·20	25·5		36·00	24·5	
	42·8	41·80	25·5		7·65	25·0		42·40	24·0		18·80	26·0		38·50	25·0	
	usw.															
	46·0	20·95	25·5	125·5	45·75	25·5	124·0	27·30	23·0	118·5	49·40	25·5	127·0	15·90	25·5	126·0
	46·1	23·45	25·0		48·25	25·0		29·65	23·5		0·30	—		18·35	24·5	
	46·2	25·95	25·0		50·80	25·5		32·00	23·5		2·85	25·5		20·95	26·0	
	46·3	28·50	25·5		53·30	25·0		34·40	24·0		5·45	26·0		23·50	25·5	
	46·4	31·05	25·5		55·85	25·5	126·5	36·75	23·5		7·95	25·0		26·00	25·0	
	46·5	33·55	25·0	126·0	2·15	—		39·15	24·0	118·5	10·50	25·5	—	28·45	24·5	125·5
	46·6	36·10	25·5		4·65	25·0		41·55	24·0		13·05	25·5	127·5	31·00	25·5	
	46·7	38·60	25·0		7·10	24·5		43·85	23·0		15·60	25·5		33·60	26·0	
	46·8	41·15	25·5		9·65	25·5		46·20	23·5		18·10	25·0		36·15	25·5	
	46·9	43·65	25·0		**12·35**	**27·0**		48·60	24·0		20·65	25·5		38·60	24·5	
	47·0	46·20	25·5	125·5	**14·95**	**26·0**	**128·0**	51·10	25·0		23·25	26·0	127·5	41·20	26·0	127·5
47·1	47·1	**48·90**	**27·0**		**17·55**	**26·0**		**3·40**	—	? ?	**25·95**	**27·0**		**43·75**	**25·5**	
	47·2	51·40	25·0	**128·0**	20·10	25·5	**130·0**	5·70	23·0		28·55	26·0		**46·40**	**26·5**	

Tabelle 26 (2. Fortsetzung).

A 12·775/100	Temp. abs.	6·392 g/100 *B* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	6·392 g/100 *C* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	1·595 g/100 *D* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	1·595 g/100 *E* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm	0·199 g/100 *F* Skala in cm	*Δ* in mm	*D* in mm
	47·3	1·35	—		22·55	24·5		8·10	24·0		31·05	25·0		49·00	26·0	128·5
47·4	47·4	**4·00**	**26·5**		**25·30**	**27·5**		10·50	24·0		33·60	25·5		4·65	—	
47·5	47·5	6·45	24·5	—	**27·90**	**26·0**	**129·5**	**12·95**	**24·5**		**36·35**	**27·5**	**12·90**	**7·30**	**26·5**	—
	47·6	8·95	25·0		30·40	25·0		**15·40**	**24·5**	**12·90**	38·90	25·5		9·80	25·0	
	47·7	11·50	25·5		32·85	24·5		17·80	24·0		41·45	**25·5**		12·35	25·5	
	47·8	14·00	25·0	126·5	35·40	25·5		20·10	23·0		43·95	25·0		14·90	25·5	
	47·9	16·50	25·0		37·90	25·0		22·45	23·5	**119·5**	46·55	26·0		17·50	26·0	128·5
	48·0	19·00	25·0	125·5	40·40	25·0	125·0	24·80	23·5	118·5	49·10	25·5	**127·5**	20·00	25·0	127·0
	48·1	21·45	24·5		42·95	25·5		27·20	24·0		2·10	—		22·60	26·0	
	48·2	24·00	25·5		45·45	25·0		29·50	23·0		4·65	25·5		25·15	25·5	
	48·3	26·45	24·5		47·95	25·0		31·85	23·5		7·20	25·5		27·65	25·0	
	48·4	28·95	25·0		1·40	—		34·20	23·5		9·80	26·0		30·15	25·0	
	48·5	31·40	24·5	124·0	3·85	24·5	—	36·60	24·0	118·0	12·30	25·0	—	32·75	26·0	127·5
	48·6	33·90	25·0		6·35	25·0		38·95	23·5		14·85	25·5	**127·5**	35·30	25·5	
	48·7	36·40	25·0		8·90	25·5		41·35	24·0		17·35	25·0		37·85	25·5	
48·7	48·8	38·90	25·0		11·40	25·0		43·65	23·0		19·95	26·0		40·35	25·0	
	48·9	41·45	25·5		**14·05**	**26·5**	**126·5**	46·10	24·5		22·55	26·0		42·95	26·0	
	49·0	43·90	24·5	125·0	**16·70**	**26·5**	**128·5**	**48·65**	**25·5**	**119·5**	25·10	25·5	128·0	45·40	24·5	126·5
	49·1	46·40	25·0		19·20	25·0		6·25	—		27·65	25·5		48·00	26·0	
	49·2	**49·10**	**27·0**		21·60	24·0		8·65	24·0		30·25	26·0		50·45	24·5	
	49·3	51·60	25·0	**127·0**	24·10	25·0		10·95	23·0		**33·00**	**27·5**		**53·20**	**27·5**	128·5
49·4	49·4	0·95	—		26·65	25·5		13·40	24·5		35·60	26·0		3·15	—	
49·5	49·5	**3·75**	**28·0**		**29·40**	**27·5**	**127·0**	15·70	23·0	—	38·15	25·5		5·70	25·5	—
	49·6	6·30	25·5		31·85	24·5		**18·25**	**25·5**	**120·0**	**40·85**	**27·0**	**130·5**	**8·35**	**26·5**	
	49·7	8·80	25·0		34·35	25·0		20·70	24·5		43·40	**25·5**		10·90	25·5	
	49·8	11·30	25·0		36·90	25·5		23·10	24·0		45·90	25·0		13·50	26·0	
	49·9	13·90	26·0	**129·5**	39·40	25·0		25·40	23·0		48·45	25·5		16·05	25·5	
	50·0	16·40	25·0	126·5	41·95	25·5	125·5	27·75	23·5	**120·5**	51·05	26·0	129·0	18·50	24·5	128·0
	50·1	18·85	24·5		44·45	25·0		30·15	24·0		1·45	—		21·10	26·0	
	50·2	21·40	25·5		47·00	25·5		Gefäss springt			4·00	25·5		23·65	28·5	
	50·3	23·95	25·5		49·40	25·0					6·60	26·0		26·25	26·0	
	usw.															
	57·5	9·70	25·5	—	30·35	26·0	127·5	39·30	25·5	130·0	12·10	26·0	128·5	4·40	25·0	—
	57·6	12·25	25·5		32·85	25·0		41·95	26·5		14·65	25·5		6·95	25·5	
	57·7	14·75	25·0		35·35	25·0		44·45	25·0		17·15	25·0		9·55	26·0	
	57·8	17·25	25·0	126·0	37·90	25·5		47·15	27·0		19·75	26·0		12·20	26·5	
	57·9	19·75	25·0		40·35	24·5		49·70	25·5		22·30	25·5		14·80	26·0	
58·0	58·0	22·30	25·5	126·0	42·90	25·5	125·5	52·35	26·5	130·5	24·90	26·0	128·0	17·35	25·5	129·5
58·1	58·1	**25·05**	**27·5**		**45·70**	**28·0**	**128·5**	55·00	26·5		27·55	26·5		**20·00**	**26·5**	
	58·2	**27·80**	**27·5**		48·25	25·5	**129·0**	**1·15**	—		**30·25**	**27·0**		**22·65**	**26·5**	
	58·3	30·30	25·0		50·75	25·0	**128·5**	3·75	26·0		32·90	26·5		**25·30**	**26·5**	
	58·4	32·75	24·5		1·00	—		6·40	26·5		35·55	26·5		**27·90**	**26·0**	
	58·5	35·25	25·0	129·5	3·55	25·5	—	9·05	26·5		38·10	25·5	**132·0**	**30·45**	**25·5**	131·0
	58·6	37·75	25·0		6·05	25·0		11·65	26·0		40·70	26·0		33·05	26·0	
	58·7	40·25	25·0		8·60	25·5		14·25	26·0	**131·0**	43·30	26·0		35·60	25·5	
	58·8	42·80	25·5		11·10	25·0		16·90	26·5		45·95	26·5		38·15	25·5	
	58·9	45·30	25·0		13·65	25·5		19·45	25·5		48·45	25·0		40·75	26·0	
	59·0	47·85	25·5	126·0	16·10	24·5	125·5	22·05	26·0	130·0	51.00	25·5	129·0	43·25	25·0	128·0
	59·1	50·35	25·0		18·60	25·0		24·65	26·0		2·30	—		45·80	25·5	
	59·2	52·90	25·5		21·15	25·5		27·20	25·5		4·80	25·0		48·30	25·0	

Übersichtstabellen: 1. Calciumbromid.

Hamacher	I*	—	27·85—34·05°	27·85—34·05°	37·95—42·45°	—	49·20—52·50°
	II	23·78—27·10°	—	—	37·80—40·65	43·00—45·15°	51·05—53·75
	III	24·71—27·24	—	—	37·65—40·22	42·68—45·15	50·21—53·31
Geller	I	—	30·45—34·45	30·45—34·45	40·50—43·81	—	—
	II	—	28·10—30·91	—	37·10—40·20	—	—
	III	25·10—27·90	—	—	—	—	49·90—52·40
Davidts		26·7 —26·8	30·6 —30·7	33·2 —33·3	40·9 —41·0	44·7 — 44·9	50·9 —51·0

* Die Konzentration der Lösung I ist grösser als die von II usw.

2. Calciumchlorid.

Hamacher	I	—	21·85—26·20°	—	36·15—38·25°	42·10—44·10°	—	—	58·05—60·10°
	II	—	21·25—24·89	—	33·15—37·45	41·14—44·55	44·55—50·88°	—	55·24—58·13
	III	—	22·90—26·38	30·30—34·38°	—	37·45—42·95	—	48·40—52·20	55·65—62·20
	IV	—	23·10—26·10	—	36·85—38·75	41·55—45·22	—	—	55·66—58·28
	V	—	20·08—24·30	—	35·78—39·78	—	43·86—47·93	—	59·01—63·55
Geller	I	—	—	28·20—30·56	35·00—37·20	—	45·10—46·90	—	—
	II	—	—	28·90—30·90	—	42·00—44·20	45·90—48·20	—	—
	III	—	—	29·60—31·90	—	39·30—41·30	48·40—50·49	—	—
	IV	—	25·17—27·30	29·89—32·78	—	39·57—41·47	47·10—49·18	—	—
Davidts		18·7 —18·8°	25·5 —25·6	29·7 —29·8	36·7 —36·9	41·3 —41·4	47·5 —47·6	49·4 —49·5	58·3—58·4
var. Punkte im Intervall		—	—	—	—	—	46·9 —47·6	48·8 —49·5	—

3. Baryumchlorid.

Hamacher	I	30·78—34·18°	—	42·65—53·70°	42·65—53·70°
	II	—	33·50—37·60°	41·35—45·78	49·75—51·65
	III	31·83—36·30	—	46·50—50·40	—
	IV	28·65—34·60	38·85—42·70	—	50·40—53·30
Geller	I	30·20—33·20	—	42·70—45·90	—
	II	31·85—35·30	38·40—41·25	—	48·20—51·00
	III	—	37·34—40·50	—	—
	IV	28·10—31·71	35·50—38·48	—	—
Davidts		31·4 —31·5	37·3 —37·4	46·3 — 46·4	50·9 — 51·0

4. Kupferchlorid.

Hamacher	Ia	—	42·82—45·00°	49·56—51·86°
	Ib	—	43·00—45·22	50·10—53·32
Geller	I	—	38·51—41·55	49·70—51·56
	II	—	39·90—42·80	53·00—54.45
	III	19·85—23·30°	43·10—46·05	—
Davidts		? 20·1—20·2	43·2 —43·3	50·0—50·1

zunehmender Verdünnung wächst nämlich, wie wir wissen, der Dissociationsgrad, mit zunehmender Dissociation aber auch, wie oben schon erwähnt, die Elektrostriktion der freien Ionen und also auch die Kontraktion[1]). Würde nun in allen Konzentrationen die gleiche Menge wesentlicher Hydratkomplexe vorhanden sein und also an den abnormen Punkten die gleiche Menge Hydratwasser abgespalten werden, so müssten infolge des Wachsens der Elektrostriktion mit der Verdünnung die abnormen Δ-Zunahmen in den verdünnteren Lösungen geringer sein als in den konzentrierteren. Da aber im Gegenteil die abnormen Δ-Zunahmen mit steigender Verdünnung sich annähernd gleich bleiben, so werden wir schliessen müssen, dass in den konzentrierteren Lösungen sich sicher mehr wesentliche Hydratkomplexe befinden als in den verdünnteren, wie es ja auch wohl von vornherein anzunehmen war.

VII. Die graphischen Darstellungen.

Um ein anschauliches Bild der beobachteten Unregelmässigkeiten in der Wärmeausdehnung zu gewinnen, habe ich alle Beobachtungen graphisch skizziert, indem ich die Temperatur zur Abszisse und das relative Volumen der Lösung, das durch den Kapillarfadenstand repräsentiert wird, zur Ordinate wählte. Dabei stellte sich heraus, dass sich alle Unregelmässigkeiten in gewisse Typen gruppieren liessen. In den Fig. 4 bis 21 sind die fünf Typen, denen sich die Unregelmässigkeiten unterordnen, mit einigen Beispielen wiedergegeben.

Man erkennt an allen Figuren, dass die Unregelmässigkeiten der Wärmeausdehnung in einer Volumvermehrung bestehen (siehe S. 327).

Die Fig. 4 bis 6 geben den einfachsten Typus wieder: bei sinkender Temperatur geht der Kapillarfaden an dem abnormen Punkte noch etwas voran (siehe S. 331).

Der zweite Typus der Fig. 7 bis 9 weist dieselbe Erscheinung auf; man erkennt an der Wiederholung des Kurvenknicks, dass der abnorme Punkt nicht ganz genau fixiert ist (siehe S. 332).

In dritten und vierten Typus der Fig. 10 bis 12 und 13 bis 15 werden wir die Kurvenknicke, die in den beiden ersten Typen so deutlich ausgeprägt sind, innerhalb der 0·01°-Intervalle vermuten dürfen, wenn nicht die Annahme, dass die Aufspaltung der wesentlichen Hydratkomplexe an den betreffenden Punkten sehr langsam und stetig erfolgt,

[1]) Vgl. ausser der bereits zitierten Arbeit von P. Walden [Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 87 (1907)] die von G. Carrara und M. G. Levi, Gazz. chim. ital. **30**, II, 197 (1907).

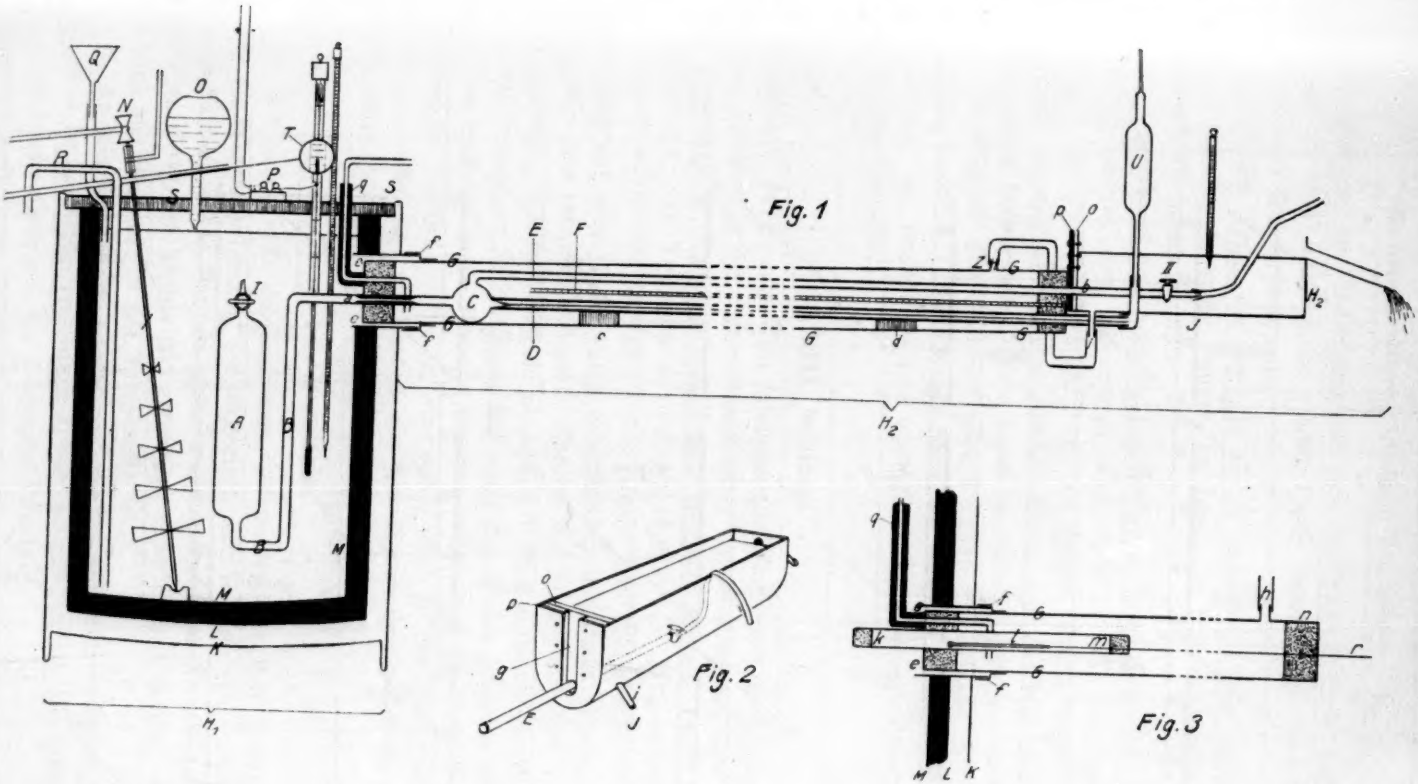
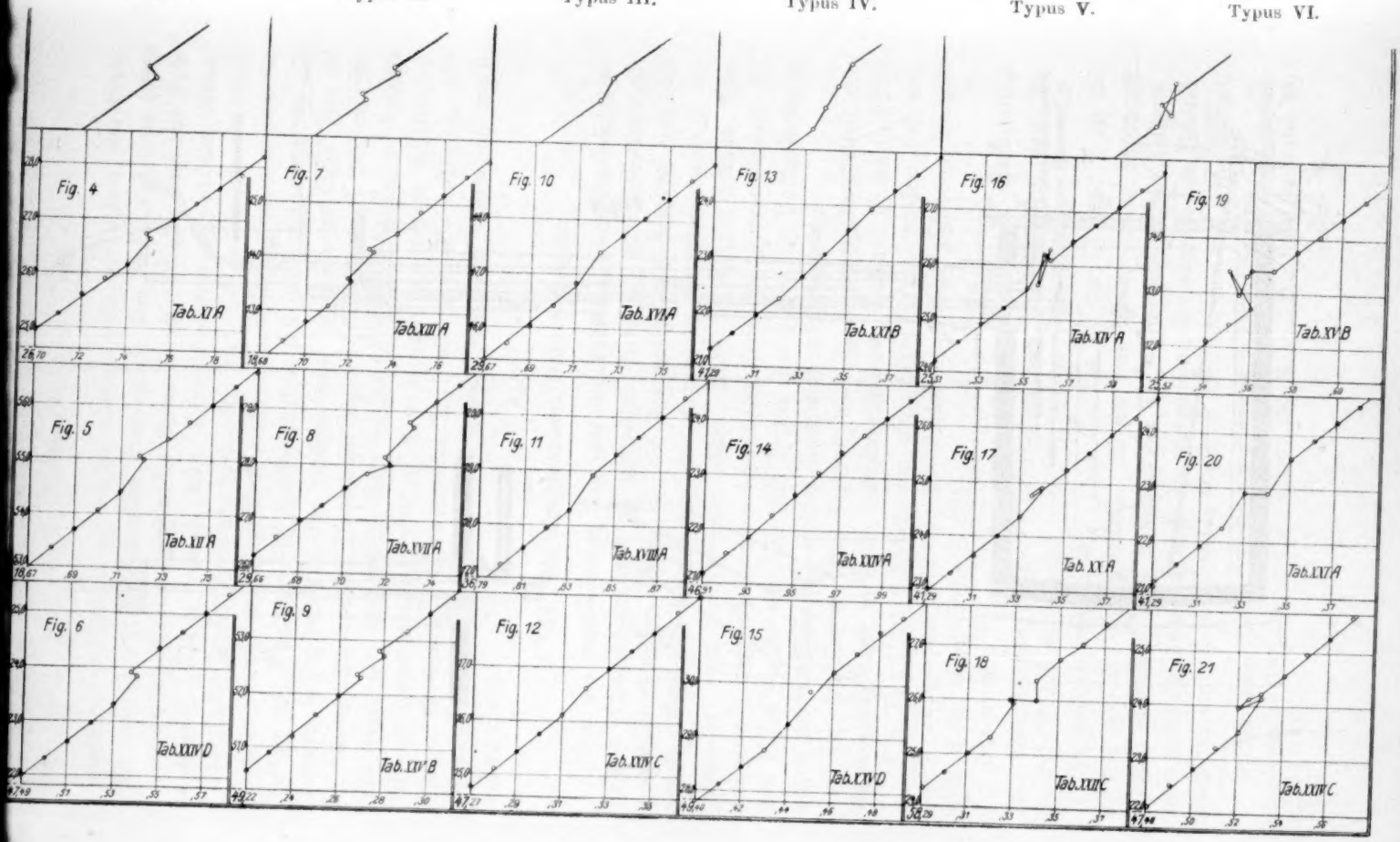


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3


Typus I.
Typus II.
Typus III.
Typus IV.
Typus V.
Typus VI.
Fig. 4
Tab. XI A
Fig. 7
Tab. XIII A
Fig. 10
Tab. XVI A
Fig. 13
Tab. XXI B
Fig. 16
Tab. XIV A
Fig. 19
Tab. XV B
Fig. 5
Tab. XII A
Fig. 8
Tab. XVII A
Fig. 11
Tab. XVIII A
Fig. 14
Tab. XXIV A
Fig. 17
Tab. XV A
Fig. 20
Tab. XXI A
Fig. 6
Tab. XXIV D
Fig. 9
Tab. XIV B
Fig. 12
Tab. XIV C
Fig. 15
Tab. XXV D
Fig. 18
Tab. XIII C
Fig. 21
Tab. XXV C

noch berechtigter ist. Dabei erstreckt sich im Typus 3 diese Aufspaltung auf ein 0·01°-Intervall, im vierten Typus dagegen auf ein solches von mehreren Hundertstelgraden.

Der fünfte Typus der Fig. 16 bis 21 endlich ist das Charakteristikum für die abnormen Punkte, an denen ein Schwanken des Volumens eintritt (siehe S. 332).

Im allgemeinen mag noch zu diesen Figuren erwähnt werden, dass sie nicht immer ein unbedingt wahres Bild der Volumvermehrung an den abnormen Punkten geben; dieses wahre Bild wird wohl im allgemeinen eine gewisse Kurve sein; da mir indessen viel zu wenig beobachtete Punkte dieser Kurve zur Verfügung standen, habe ich lediglich die beobachteten Punkte geradlinig miteinander verbunden. Um die wahre Kurve zu erhalten, müsste man die Beobachtung auf tausendstel und womöglich noch kleinere Bruchteile von Graden erstrecken.

VIII. Schluss.

Harry C. Jones sagt: „Die fundamentale Wichtigkeit der Lösungen für fast alle Zweige der Naturwissenschaften fordert dringend, dass wir eine befriedigende Theorie der Lösungen besitzen sollten. Durch die Verbindung der Theorie der elektrolytischen Dissociation mit der Theorie der Solvation der Ionen und Moleküle, welche jetzt beide auf einer recht guten quantitativen Grundlage stehen, erhalten wir eine recht befriedigende Theorie der Lösungen.“ Mir ist es nicht gelungen, die beobachteten abnormen Wärmeausdehnungsverhältnisse der wässerigen Salzlösungen mit einer der beiden Theorien allein restlos zu erklären; beide Theorien mussten vielmehr in gleichem Masse herangezogen werden, und man wird daher auch in der vorliegenden Arbeit einen Beitrag zur Vereinigung der Dissociations- und Solvattheorie erkennen.

IX. Resultate.

1. Mit einem sehr empfindlichen, dilatometerähnlichen Apparate wurde die Wärmeausdehnung der wässerigen Salzlösungen von Calciumbromid, Calciumchlorid, Baryumchlorid und Kupferchlorid (sowie Kupfersulfat) pro 0·01° von 15 bis 65° gemessen; es stellte sich heraus, dass sie keine stetige Funktion der Temperatur ist.

2. An den Unstetigkeitsstellen — „abnorme Punkte“ wurden sie genannt — ist die Volumvermehrung grösser als gewöhnlich. Die Einzelheiten sind ersichtlich aus der folgenden Tabelle:

Die Lösungen von	$CaBr_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$CuCl_2$	$SO_4 . Cu$
zeigten im Temperaturintervall	17·9—64·0°	14·6—68·2°	18·2—63·5°	14·2—66·7°	17·1—68·2°
abnorme Punkte bei	26·7—26·8 30·6—30·7 33·2—33·3 40·9—41·0 44·7—44·8 50·9—51·0	18·7—18·8 25·5—25·6 29·7—29·8 36·7—36·9 41·3—41·4 47·5—47·6 49·4—49·5 58·3—58·4	31·4—31·5 37·3—37·4 46·3—46·4 50·9—51·0	?20·1—20·2 43·2—43·3 50·0—50·1	?
Ausser diesen festen abnormen Punkten existieren variable an irgend einer Stelle des Intervalls		46·9—47·6 48·8—49·5			

Die abnormen Volumzunahmen sind sämtlich grösser als die regelmässigen; für jede Lösung sind sie an den abnormen Punkten annähernd gleich; die Differenz der abnormen Volumzunahmen und der regelmässigen beträgt für 1000 ccm Lösung:

ca. 0·003 ccm	ca. 0·003 ccm	ca. 0·002 ccm	ca. 0·002 ccm	?

3. Die Konzentration übt nur einen sehr geringen Einfluss auf die Lage der abnormen Punkte und die Grösse der abnormen Volumänderungen aus.

4. Die Erscheinungen können nur unter Zuhilfenahme sowohl der Dissociationstheorie wie der Solvattheorie erklärt werden.

Die vorliegende Arbeit habe ich im Physikalischen Institute der Bonner Universität ausgeführt. Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle dem Direktor des Institutes, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Kayser für sein wohlwollendes Entgegenkommen nach jeder Richtung hin und für seine liebenswürdigen Anregungen meinen aufrichtigen Dank zu bekunden.

Ergänzungsliteratur.

Zu Seite 304, Zeile 2: Übersicht über die wichtigern Arbeiten über Wärmeausdehnung von Lösungen bis 1895 (ausser den S. 303, Anm. 4 bis 10, und S. 304, Anm. 1 bis 6 zitierten):

H. Schröder, Pogg. Ann. **52**, 282 (1841).
L. Breguet d. Jüng., Pogg. Ann. **55**, 509 (1842).
H. Kopp, Pogg. Ann. **72**, 1 (1847).
J. J. Pierre, Pogg. Ann. **83**, 86 (1851).

W. J. Rankine, Pogg. Ann. E **3**, 479 (1853).
J. A. Groshans, Pogg. Ann. E **3**, 596 (1853).
J. M. Thiesen, K. Scheel und H. Disselhorst, Wied. Ann. **60**, 340 (1879).
J. W. Brühl, Lieb. Ann. **203**, 3 (1880).
W. Lossen, Lieb. Ann. **214**, 81 (1882).
F. Weger, Lieb. Ann. **221**, 62 (1883).
Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 643 (1847).
F. Braun, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 259 (1887).
D. Mendelejeff, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 275 (1887).
C. Bender, Wied. Ann. **31**, 872 (1887).
D. Konowalow, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 3 (1888).
J. J. Boguski, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 482 (1888).
J. Drecker, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 654 (1888).
F. W. Clarke, The Constants of Nature 2 ed. 1888. Smiths Inst. XI.
N. Tschernaj, Journ. Russ. Ges. 1888, 430, 486.
N. Tschernaj, Journ. Russ. Ges. 1889, 73.
S. U. Pickering, Chem. News **59**, 249 (1889).
M. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 557 (1889).
J. Wagner, Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 34 (1890).
L. Buchkremer, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 178 (1890).
L. Schneider (Kristallwasserdichte), Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 591 (1890).
J. Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Canada III, 19 (1890).
W. Rücker, Phil. Mag. [5] **32**, 304 (1891).
E. Heilborn, Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 367 (1891).
E. H. Amagat, Compt. rend. **115**, 919, 1238 (1892).
K. Scheel, Wied. Ann. **47**, 440 (1892).
G. Charpy, Compt. rend. **114**, 539 (1892).
E. H. Amagat, Compt. rend. **116**, 41 (1893).
C. Charpy, Ann. Chim. Phys. **6** [29], 5 (1893).
F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 350 (1893).
R. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 248 (1893).
J. W. Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 328 (1893).
E. H. Amagat, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 838 (1893).
M. Rogow, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 657 (1893).
G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 690 (1893).
Turbaba, Arb. d. phys.-chem. Abt. der Naturf.-Ges. zu Charkow **21** [5] 315 (1893).
F. E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **63**, 262 (1893).
G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 174 (1894).
G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 172 (1894).
C. Bender, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 168 (1894).
V. Gordon, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 5 (1895).
G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 93 (1895).

Zu Seite 304, Zeile 14: Dichtebestimmungen seit 1895:

M. Le Blanc und P. Rohland, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 283 (1896).
Ph. A. Guye et Ch. Jordan, Bull. Soc. Chim. [3] **16**, 306 (1896).
W. H. Perkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 468 (1896).
A. Kanitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 340 (1897).

D. Dijken, Zeitschr. f. physik. Chemie **24,** 102 (1897).
W. Roth, Zeitschr. f. physik. Chemie **24,** 123 (1897).
H. Gilbaut, Zeitschr. f. physik. Chemie **24,** 385 (1897).
E. van Aubel, Arch. sc. phys. nat. [4] **4,** 201 (1897).
H. T. Barnes and A. P. Scott, Journ. Phys. Chem. **2,** 536 (1898).
R. Přibram u. C. Glücksmann, Ber. d. Wien. Akad. [2] **107,** März u. April 1898.
J. Kanonnikow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. [6] **31,** 573 (1899).
R. von Hirsch, Wied. Ann. **69,** 456 (1899).
D. Berthelot, Compt. rend. **128,** 553 (1899).
E. B. H. Wade, Journ. Chem. Soc. **75,** 254 (1899).
A. Heydweiller, Zeitschr. f. physik. Chemie **70,** 128 (1910).

Zu Seite 328, Zeile 9: Übersicht über die wichtigsten Arbeiten, die Existenz von Hydraten, bzw. Solvaten in Lösung betreffend (ausser den S. 304, Anm. 10 bis 12 und S. 305, Anm. 1 bis 7 zitierten):

L. Babo, Jahresberichte 1857, 72.
J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. **10,** 79 (1858).
— Journ. Chem. Soc. **11,** 36 (1859).
H. Schiff, Jahresberichte 1859, 52.
P. A. Favre et C. A. Valson, Compt. rend. **75,** 332, 3. Abs., 12; 333, 3. Abs. (1872).
R. C. Tichborne, Chem. News. **25,** 133 (1872).
W. J. Russel, Proc. Roy. Soc. **32,** 258 (1881).
A. Naumann, Thermochemie. Braunschweig, Vieweg, 1882. 15. 162; 2,1. 163; 1,7. 165; 2,1. 377; 1,3. 377; 4,6. 378; 2,1.
A. Potilitzin, Ber. d. d. chem. Ges. **17,** 276 (1884).
Th. Salzer, Lieb. Ann. **223,** 2. 1. 4 (1884).
G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. **4,** 444 (1889).
A. Étard, Compt. rend. **113,** 699 (1891).
G. Charpy, Compt. rend. **113,** 794 (1891).
H. Le Chatelier, Bull. Soc. Chim. [3] **6,** 3 u. 84 (1891).
A. Potilitzin, Bull. Soc. Chim. [3] **6,** 294 (1891).
G. Wyrouboff, Bull. Soc. Chim. [3] **5,** 460 (1891).
Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. physik. Chemie **10,** 782 (1892).
A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **3,** 294 (1893).
A. Étard, Compt. rend. **120,** 1057 (1895).
M. Wrewsky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **31,** 164 (1899).
W. N. Hartley, Trans. Roy. Dubl. Soc. [2] **7,** 253 (1900).
M. Cantor, Drudes Ann. **10,** 209 (1903).
W. N. Hartley, Journ. Chem. Soc. **83,** 401 (1903).
H. C. Jones and H. P. Bassett, Amer. Chem. Journ. **34,** 291 (1905).
— Journ. Chim. Phys. **3,** 455 (1905).
— and H. S. Uhler, Amer. Chem. Journ. **37,** 126 (1907).
Rüdorff, Ann. Chim. Phys. [4] **23,** 51 (1905).
A. Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie **51,** 33 (1905).
E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chemie **66,** 672 (1909).
A. A. Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **70,** 158 (1910).
R. Wintgen, Einfluss der Komplexbildung. Diss. Bonn 1908.

Photochemische Studien.

V. Lichtabsorptionsmessungen an Farbstoff- und Bromlösungen.

Von

Joh. Plotnikow.

(Eingegangen am 27. 12. 11.)

Inhalt:

1. Einleitung. 2. Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Brom in Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. 3. Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Farbstoffen: Erythrosin, Tropäolin, Säuregrün, Guineagrün und Kaliumbichromat in Wasser. 4. Die Extinktionskoeffizienten von Farbstoffgemischen in Wasser. 5. Einfluss von Chininsulfat auf die Lichtabsorption von Rhodamin in wässeriger Lösung. 6. Lichtabsorption von Jod in Tetrachlorkohlenstoff. 7. Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Lichtabsorption von Chininsulfat im Violett. 8. Über die Zusammenstellung der monochromatischen Lichtfilter. 9. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Einleitung.

Es wurden von mir für bestimmte Zwecke spektrophotometrische Messungen an Farbstoff- und Bromlösungen unternommen.

Da die erhaltenen Resultate ein selbständiges Interesse beanspruchen können, so werden sie an dieser Stelle getrennt von der Hauptarbeit veröffentlicht. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, bei einer Reihe von Farbstofflösungen die Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, um mit Hilfe der erhaltenen Zahlenwerte die geeignetsten Farbstoffkombinationen für die Herstellung monochromatischer Lichtfilter für die vier Linien der Uviollampe herausfinden zu können. Inwieweit diese Aufgabe als gelöst betrachtet werden kann, wird am Schlusse dieser Abhandlung berichtet; jedenfalls hat sie sich als keineswegs einfach und die Herstellung der Farbstoffkombinationen als sehr kompliziert erwiesen. Die Absorptionsspektra wurden mit Hilfe des grossen Quarzspektrographen von A. Hilger gewonnen. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten geschah mit Hilfe des König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers auf die übliche Weise nach der Vertauschmethode.

Die Bedeutung der Buchstaben ist die folgende:

$$\varepsilon = \frac{\lg tg\, \alpha_2 - \lg tg\, \alpha_1}{cd} = \text{Extinktionskoeffizient.}$$

c = Konzentration.

d = Schichtdicke in Zentimetern.
α_1 = die Winkelgrösse in der I. Stellung.
α_2 = „ „ „ „ II. „

In jeder Stellung wurden je fünf Ablesungen nach rechts und nach links gemacht. Die ausführliche Beschreibung der Vertauschmethode befindet sich in meinem vor kurzem erschienenen Buche[1]).

Als Lichtquelle wurde die Uviollampe verwendet. Die Messungen wurden für die vier Linien des sichtbaren Teils des Quecksilberspektrums: 579 $\mu\mu$ (gelbe), 546 $\mu\mu$ (grüne), 436 $\mu\mu$ (blaue), 405 bis 408 $\mu\mu$ (violette) und bei Zimmertemperatur (20°) ausgeführt.

Nach dieser kurzen Einleitung gehen wir zu der Beschreibung der gewonnenen Resultate über.

2. Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Brom.

Tabelle 1.

Absorptionsspektrum von der Bromlösung in Benzol.

Brom	Schichtdicke in mm	Absorptionsbanden in $\mu\mu$
0·00473-norm.	100	ab 582 dem U.V. Ende zu alles absorbiert
	80	„ 550 „ „ „ „ „
	60	„ 541 „ „ „ „ „
	40	„ 523—395 u. 375 dem U.V. Ende zu alles absorbiert
	20	„ 500—480 „ 358 „ „ „ „ „
	10	„ 349 dem U.V. Ende zu alles absorbiert

Diese Tabelle 1 zeigt uns, dass die Absorption von Brom keineswegs stetig verläuft, sondern eine gebogene Kurve, mit einer Vertiefung im grünen Teile (500 bis 480) und einer Erhöhung im U.V. Teile (395 bis 375) darstellt.

Tabelle 2.

Absorptionsspektrum von der Zimtsäure in Benzol.

Zimtsäure	Schichtdicke in mm	Absorptionsbanden in $\mu\mu$
$^1/_2$ %	100	ab 346 dem U.V. Ende zu alles absorbiert
	80	„ 341 „ „ „ „ „
	60	„ 340 „ „ „ „ „
	40	„ 337 „ „ „ „ „
	20	„ 335 „ „ „ „ „
	10	„ 333 „ „ „ „ „

Bei der Zimtsäure verläuft die Absorptionskurve stetig und sehr steil.

[1]) Photochemische Versuchstechnik, S. 139. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912.

Lichtabsorptionsmessungen.

Bromlösung in Benzol.

Tabelle 3.

Gelbe Linie $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration von Brom	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·012-norm.	10·0	28° 54′	62° 45′	4·55
	2·5	40 06	48 51	4·44
0·006-norm.	10·0	37 33	55 27	4·60
	5·0	41 45	49 42	4·03
			Mittel	4·40

Tabelle 4.

Grüne Linie $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·012-norm.	10·0	8° 50′	81° 45′	13·73
	5·0	20 21	68 00	13·74
	2·5	31 12	56 51	13·43
0·006-norm.	10·0	22 54	69 51	13·50
			Mittel	13·58

Tabelle 5.

Blaue Linie $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·006-norm.	2·5	6° 48′	84° 45′	130·7
0·003-norm.	5·0	6 48	83 42	125·4
	2·5	18 45	69 00	118·0
0·0015-norm.	5·0	19 39	70 57	121·2
0·00075-norm.	10·0	18 09	72 18	130·7
			Mittel	125·2

Tabelle 6.

Violette Linien $\lambda = 405—408\ \mu\mu$.

0·0015-norm.	2·5	29° 51′	60° 00′	128
0·00075-norm.	5·0	29 24	59 15	127
0·00068-norm.	10·0	19 42	69 54	130
			Mittel	128

Tabelle 7.

Brom in Benzol.

	ε
Gelbe Linie 579	4·40
Grüne Linie 546	13·58
Blaue Linie 436	125·2
Violette Linien 405—408	128·0

Bromlösung in Chloroform.

Tabelle 8.

Gelbe Linie $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration von Brom	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·006-norm.	10·0	35° 36′	53° 18′	4·54
	5·0	39 21	48 27	4·62
			Mittel	4·58

Tabelle 9.

Grüne Linie $\lambda = 546\ \mu\mu$.

Konzentration von Brom	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·006-norm.	2·5	36° 48′	49° 15′	12·7
	5·0	30 30	55 30	13·1
	10·0	18 51	66 54	13·9
			Mittel	13·2

Tabelle 10.

Blaue Linie $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·006-norm.	2·5	11° 18′	77° 48′	90·9

Tabelle 11.

Violette Linien $\lambda = 405-408\ \mu\mu$.

0·006-norm.	2·5	9° 30′	79° 48′	101·4

Tabelle 12.

Brom in Chloroform.

	ε
Gelbe Linie 579	4·58
Grüne Linie 546	13·2
Blaue Linie 436	90·9
Violette Linien 405—408	101·4

Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff.

Tabelle 13.

Gelbe Linie $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration von Brom	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·0135-norm.	10·0	25° 21′	68° 00′	5·32
	5·0	33 36	55 12	5·00
	2·5	36 57	49 00	5·47
0·00675-norm.	10·0	34 06	55 48	5·00
			Mittel	5·20

Tabelle 14.

Grüne Linie $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·0135-norm.	2·5	27° 09′	60° 12′	15·8
	5·0	17 00	72 52	15·2
	10·0	5 51	85 24	15·4
0·00675-norm.	5·0	27 15	58 45	15·0
	10·0	16 21	72 45	15·4
			Mittel	15·4

Tabelle 15.

Blaue Linie $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·00675-norm.	2·5	7° 18′	78° 03′	92·8
0·003375-norm.	5·0	9 12′	81 00	94·3
			Mittel	93·6

Tabelle 16.

Konzentration von Brom	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
	Violette Linien $\lambda = 405$—$408\ \mu\mu$,			
0·00675-norm.	2·5	6° 33′	80° 33′	101·7
0·003375-norm.	5·0	8 30	83 00	102·9
			Mittel	102·3

Tabelle 17.

Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

	ε
Gelbe Linie 579	5·2
Grüne Linie 546	15·4
Blaue Linie 436	93·6
Violette Linien 405—408	102·3

Bromlösung in Wasser.

Tabelle 18.

Gelbe Linie $\lambda = 579\ \mu\mu$.

0·0072-norm.	10	42° 30′	51° 21′	1·87
	15	42 27	55 33	1·87
			Mittel	1·87

Tabelle 19.

Grüne Linien $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·0072-norm.	10	37° 12′	57° 36′	4·40
	15	34 12	65 06	4·64
			Mittel	4·52

Tabelle 20.

Blaue Linie $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·0071-norm.	2·5	16° 48′	77° 36′	63·6
	5·0	5 45	86 21	59·2
0·00338-norm.	2·5	34 45	64 33	56·9
	5·0	20 21	74 30	58·4
			Mittel	59·5

Tabelle 21.

Violette Linien $\lambda = 405$—$408\ \mu\mu$.

0·0074-norm.	2·5	13° 06′	83° 09′	84·0
0·00338-norm.	2·5	32 30	72 51	83·6
			Mittel	83·8

Tabelle 22.

Brom in Wasser.

	ε
Gelbe Linie 579	1·87
Grüne Linie 546	4·52
Blaue Linie 436	59·5
Violette Linien 405—408	83·8

Die obenstehenden Tabellen haben ergeben, dass das Brom im Gegensatz zu Jod in allen verwendeten Lösungsmitteln dem Beerschen Gesetze folgt.

In der Tabelle 23 sind die Extinktionskoeffizienten von Brom in den untersuchten Lösungsmitteln zusammengestellt.

Tabelle 23.

	Extinktionskoeffizienten von Brom (*Br*) in:			
	H_2O	C_6H_6	CCl_4	$CHCl_3$
Gelbe Linie 579	1·87	4·4	5·2	4·6
Grüne Linie 546	4·52	13·6	15·4	13·2
Blaue Linie 436	59·5	125	93·6	90·9
Violette Linien 405—408	83·8	128	102·3	101·4

In der Tabelle 24 sind die Verhältniszahlen der Extinktionskoeffizienten für die Linienpaare $\frac{\text{Grün}}{\text{Gelb}}$ (I), $\frac{\text{Violett}}{\text{Blau}}$ (II) und $\frac{\text{Blau}}{\text{Grün}}$ berechnet und für die verwendeten Lösungsmittel angegeben.

Tabelle 24.

Verhältniszahlen von Extinktionskoeffizienten.

	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Chloroform	Wasser
für $\frac{\text{Grün}}{\text{Gelb}}$ (I)	3·09	2·96	2·87	2·41
„ $\frac{\text{Violett}}{\text{Blau}}$ (II)	1·02	1·09	1·11	1·41
„ $\frac{\text{Blau}}{\text{Grün}}$ (III)	9·2	6·08	6·9	13·2

Jetzt gehen wir zur Diskussion der in diesem Kapitel erhaltenen Resultate über.

Schon aus der Betrachtung der Absorptionskurve (Tabelle 1) konnte man schliessen, dass beim Brom am Anfange des Absorptionsspektrums zwei Absorptionsstreifen sich befinden, die teilweise übereinander lagern. Zu dem ersten Streifen gehört das Gebiet der gelben und grünen Strahlen, und zu dem zweiten das der blauen, violetten und wahrscheinlich der ersten ultravioletten. Im blaugrünen Teile lagern sie sich übereinander.

Die Messungen der Extinktionskoeffizienten stehen nicht im Widerspruche zu dieser Vermutung. Aus der Tabelle 24 ist es deutlich zu sehen, dass die beiden Streifen von verschiedenen Lösungsmitteln auf verschiedene Weise beeinflusst werden. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei den grünen und gelben Strahlen verringert sich in der angegebenen Reihenfolge der Lösungsmittel, und bei dem zweiten

Streifen vergrössert es sich. Dagegen ergibt das Verhältnis für blaue und grüne Strahlen einen unregelmässigen Gang. Diese Tatsachen scheinen die oben ausgesprochene Vermutung zu stützen. Wären das nicht zwei verschiedene Streifen, sondern nur einer, so müsste der Einfluss des Lösungsmittels auf der ganzen Wellenstrecke derselbe sein.

Nun fragt es sich, welchem von diesen beiden Streifen vom photochemischen Standpunkte aus die Hauptrolle zuzuschreiben ist; genauer gesagt, welchen von den beiden die maximale chemische Wirkung zukommt, und welcher den Wert des photochemischen Temperaturkoeffizienten bedingt.

Wie die Erfahrung lehrt, fällt meistens das Maximum der Empfindlichkeit auf den Anfang des Absorptionsspektrums, wie es z. B. bei Jodoformoxydation, Chininoxydation, bei den Chlorierungen der Fall ist. Es wäre also zu erwarten, dass bei den Reaktionen, bei denen als lichtempfindliche Komponente das Bromatom auftritt, die maximale Lichtempfindlichkeit auf die gelben und grünen Strahlen fallen wird, also auf den ersten Streifen. Nun wissen wir aber, dass der photochemische Temperaturkoeffizient von Bromatom denselben Wert 1·4, wie das Jodatom besitzt. Dieser Umstand wurde dadurch erklärt, dass beide Atome in den Hauptzügen gleiche Konfiguration der Elektronen besitzen.

Aus diesem Grunde müsste man erwarten, dass auch die maximale chemische Wirkung in beiden Fällen in dasselbe Strahlengebiet, nämlich in das blaue, fallen wird, denn wie die Versuche ergeben haben, liegt die maximale Wirkung beim Jodatom im blauen Teile des Spektrums. Mit andern Worten, die maximale Wirkung müsste auf den zweiten Absorptionsstreifen fallen.

Nun drängt sich wieder die nächste Frage auf, wie soll sich dann der erste Streifen im Falle einer chemischen Einwirkung verhalten? Bleiben die von diesem Streifen absorbierten Strahlen ganz ohne Einfluss auf eine photochemische Reaktion, oder ist dieser Einfluss sehr schwach; sie können aber eine Wirkung auch auf die Weise ausüben, dass sie den zweiten Streifen zum Mitschwingen zwingen und auf diese Weise eine chemische Wirkung hervorrufen können, obgleich selbst der erste Streifen an der Reaktion keinen Anteil nimmt. Das sind alles sehr interessante und wichtige Fragen, die nur die quantitativen Versuche beantworten können.

Es sind von mir in dieser Richtung Versuche angestellt worden, und über die erhaltenen Resultate wird in einer der nächsten Abhandlungen berichtet.

3. Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Farbstoffen.

Erythrosin in wässeriger Lösung.

Tabelle 25.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration von Erythrosin in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·4	10·0	7° 06′	82° 54′	0·452
	5·0	18 36	69 06	0·445
	2·5	28 15	58 30	0·482
0·2	10·0	17 21	71 21	0·488
			Mittel	0·467

Tabelle 26.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·05	2·5	7° 00′	81° 30′	13·9
0·025	5·0	7 03	81 30	13·9
	2·5	18 03	68 54	14·4
			Mittel	14·1

Tabelle 27.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·05	10·0	16° 48′	78° 06′	2·39
	5·0	28 12	60 57	2·10
	2·5	34 57	53 03	2·23
			Mittel	2·24

Tabelle 28.

Erythrosin. 1 g pro Liter.

	ε
Gelbe Linie	0·467
Grüne Linie	14·1
Blaue Linie	2·24

Tropäolin 000 in wässeriger Lösung.

Tabelle 29.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·4	10·0	9° 09′	78° 39′	0·372
	5·0	20 27	65 12	0·382
	2·5	29 00	54 30	0·403
0·2	2·5	34 06	47 09	0·404
			Mittel	0·390

Tabelle 30.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·05	10·0	4° 15′	84° 42′	4·32
	5·0	14 03	71 33	4·31
	2·5	24 21	59 21	4·57
			Mittel	4·40

Tabelle 31.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·0125	5·0	11° 39′	80° 48′	23·6
	2·5	26 09	68 39	22·9
0·00625	10·0	12 00	80 48	23·4
	5·0	25 45	69 51	24·1
			Mittel	23·5

Tabelle 32.

Tropäolin 000. 1 g pro Liter.

	ε
Gelbe Linie	0·390
Grüne Linie	4·40
Blaue Linie	23·5

Guineagrün *B* extra in wässeriger Lösung.

Tabelle 33.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·025	2·5	12° 36′	77° 48′	21·1
0·0125	5·0	12 54	79 00	21·6
	2·5	25 12	65 21	21·3
			Mittel	21·3

Tabelle 34.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·025	5·0	21° 09′	69° 00′	6·63
	2·5	31 45	57 57	6·60
			Mittel	6·61

Tabelle 35.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·025	5·0	14° 06′	78° 45′	10·4
	2·5	27 03	66 33	10·5
			Mittel	10·4

Tabelle 36.

Guineagrün *B* extra. 1 g pro Liter.

	ε
Gelbe Linie	21·3
Grüne Linie	6·61
Blaue Linie	10·4

Säuregrün in wässeriger Lösung.

Tabelle 37.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·0125	10·0	11° 15′	81° 30′	12·2
	5·0	23 03	67 45	12·1
	2·5	32 54	57 24	12·3
			Mittel	12·2

Tabelle 38.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·02	2·5	6° 45′	83° 33′	3·75
0·05	5·0	18 30	71 45	3·83
	2·5	29 30	59 30	3·82
			Mittel	3·80

Tabelle 39.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·05	2·5	21° 30′	73° 51′	7·54

Tabelle 40.

Säuregrün. 1 g pro Liter.

	ε
Gelbe Linie	12·2
Grüne Linie	3·80
Blaue Linie	7·54

Kaliumbichromat $\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$ in wässeriger Lösung.

Tabelle 41.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

Konzentration von $\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$ in Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·1-norm.	10·0	26° 12′	61° 09′	0·567
	5·0	33 06	51 30	0·570
	2·5	37 18	46 33	0·567
			Mittel	0·568

Tabelle 42.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·005-norm.	5·0	7° 42′	85° 24′	78·54
	2·5	20 15	73 30	76·92
			Mittel	77·73

Tabelle 43.

$\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$ - norm.

	ε
Gelbe Linie	stark durchlässig
Grüne Linie	0·568
Blaue Linie	77·73

Tabelle 44.

$K_2Cr_2O_7$ - norm.

Gelbe Linie	579	stark durchlässig
Grüne Linie	546	3·41
Blaue Linie	436	466·4

Es wird beabsichtigt, in nächster Zeit eine Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für Kaliumbichromat im Blau und Violett anzustellen[1]).

4. Die Extinktionskoeffizienten von Farbstoffgemischen im Wasser.

Erythrosin in 0·1-norm. wässeriger Kaliumbichromat $\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$-Lösung.

Tabelle 45.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·4	5·0	13° 33′	78° 03′	0·65
	2·5	27 42	63 39	0·58
			Mittel	0·62

Tabelle 46.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·025	5·0	4° 36′	85° 42′	17·7
	2·5	16 18	75 39	18·0
			Mittel	17·8

Tabelle 47.

Erythrosin in 0·1-norm. $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

	ε
Gelbe Linie	0·62
Grüne Linie	17·8

[1]) Vgl. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. [4] **12**, 1004 (1903); A. Hantzsch und R. Clark, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 367 (1908).

Säuregrün in 0·1-norm. wässeriger Lösung von Kaliumbichromat $\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$ gelöst.

Tabelle 48.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·0125	5·0	17° 30′	74° 24′	16·9
	2·5	28 51	62 36	17·4
			Mittel	17·2

Tabelle 49.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·2	2·5	4° 24′	86° 12′	4·58
0·1	5·0	14 03	77 33	5·03
	2·5	4 00	86 54	4·84
			Mittel	4·82

Tabelle 50.

Säuregrün in 0·1-norm. $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

	ε
Gelbe Linie	17·2
Grüne Linie	4·82

1 Teil Erythrosin + 1 Teil Tropäolin in Wasser.

(Es wurden 0·2 g Erythrosin mit 0·2 g Tropäolin gemischt und in 1 Liter Wasser aufgelöst und diese Lösung weiter mit reinem Wasser verdünnt.)

Tabelle 51.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter des Gemisches	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·05 g pro Liter des Gemisches	5·0	4° 24′	86° 45′	9·44
(0·025 g Eryth. + 0·025 g Trop.)	2·5	15 24	76 51	9·53
0·025 g pro Liter des Gemisches	5·0	15 45	76 51	9·45
			Mittel	9·47

In den Tabellen 52 und 53 sind die Resultate dieses Kapitels zusammengestellt. Für das Gemisch Erythrosin + Tropäolin hat sich der Extinktionskoeffizient gleich 9·47 ergeben; das arithmetische Mittel lässt sich gleich (aus der Tabelle 52) $\frac{14{\cdot}1 + 4{\cdot}40}{2} = 9{\cdot}25$ berechnen. Die Übereinstimmung ist eine befriedigende und lässt auf keine gegenseitige Beeinflussung der Farbstoffe schliessen. Eine derartige Beein-

flussung ergibt sich aber bei den Lösungen von Erythrosin und Säuregrün in 0·1-norm. $\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$-Lösung. Die Extinktionskoeffizienten der beiden Farbstoffe für die gelbe und grüne Linie werden vergrössert. Diese Änderung der Werte von Extinktionskoeffizienten muss von der Konzentration des Bichromats abhängig sein.

Bei Erythrosin wird die gelbe Linie 1·32 mal und die grüne 1·26 mal vergrössert; bei Säuregrün die gelbe 1·40 mal und die grüne 1·27 mal. Es ergibt sich somit, dass der Einfluss des Lösungsmittels für die beiden Wellenlängen bei einem Farbstoff verschieden ist. Ebenso verschieden ist der Einfluss auch für die beiden Farbstoffe.

Tabelle 52.

Zusammenstellung der Extinktionskoeffizienten (1 g pro Liter) von Erythrosin, $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$, Säuregrün, Tropäolin und Guineagrün.

		E von				
		Erythrosin	$\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$	Säuregrün	Tropäolin	Guineagrün
Gelbe Linie	579	0·467	—	1·22	0·39	21·3
Grüne Linie	546	14·1	0·568	3·80	4·40	6·61
Blaue Linie	436	2·24	77·73	7·54	23·5	10·4

Daraus erhellt, wie es schwer sein muss, ein Farbstoffgemisch von gewünschter Durchlässigkeit für die verschiedenen Wellenlängen herzustellen.

Tabelle 53.

Zusammenstellung der Extinktionskoeffizienten (1 g pro Liter) von Farbstoffgemischen.

		Erythrosin in 0·1-norm. $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$	Säuregrün in 0·1-norm. $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$	1 Teil Erythrosin + 1 Teil Tropäolin
Gelbe Linie	579	0·62	17·2	—
Grüne Linie	546	17·8	4·82	9·47

In dem nächsten Kapitel werden wir diesen Einfluss des Lösungsmittels auf den Extinktionskoeffizienten in noch stärker ausgeprägter Form zu sehen bekommen.

5. Einfluss des Chininsulfats auf die Lichtabsorption von Rhodamin im Wasser.

Rhodamin in wässeriger Lösung.

Tabelle 54.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·0125	2·5	15° 33′	75° 09′	36·2
0·00625	5·0	15 21	75 12	36·5
	2·5	26 45	62 03	36·6
			Mittel	36·4

Tabelle 55.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·003125	2·5	9° 00′	81° 18	20·7
			Mittel	20·7

Tabelle 56.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·5	10·0	6° 27′	84° 12′	3·88
	5·0	18 09	72 09	3·91
	2·5	29 21	59 27	3·83
0·025	10·0	19 03	70 51	3·68
	5·0	29 03	59 42	3·91
	2·5	36 09	51 33	3·78
			Mittel	3·83

Tabelle 57.

Violette Linie, $\lambda = 405—408\ \mu\mu$.

0·05	2·5	20° 42′	71° 00′	7·09

Tabelle 58.

Rhodamin in reinem Wasser. 1 g pro Liter.

	ε
Gelbe Linie	36·4
Grüne Linie	2·07
Blaue Linie	3·83
Violette Linie	7·09

Rhodamin in 2% wässeriger saurer Chininsulfatlösung.

(Der Säuregehalt war gleich 0·08-norm. H_2SO_4.)

Tabelle 59.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in 2% Chininsulfatlösung in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·003125	5·0	12° 57′	78° 15′	84·5
	2·5	25 03	65 48	86·7
			Mittel	85·6

Tabelle 60.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

Konzentration in 2% Chininsulfatlösung in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·003125	5·0	4° 12′	86° 15′	148·3
	2·5	15 21	75 00	145·1
Dasselbe nach 24 Stunden	5·0	4 00	86 03	148·2
	2·5	13 45	74 51	150·9
			Mittel	148·1

Tabelle 61.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·025	10·0	9° 45′	82° 48′	6·65
	5·0	22 06	69 27	6·54
	2·5	32 00	58 00	6·53
			Mittel	6·57

Tabelle 62.

Rhodamin in 2% Chininsulfatlösung in 1 g pro Liter.

	ε
Gelbe Linie	85·6
Grüne Linie	148·1
Blaue Linie	6·57

Rhodamin in 4% wässeriger saurer Chininsulfatlösung.

(Der Säuregehalt war gleich 0·16-norm. H_2SO_4.)

Tabelle 63.

Gelbe Linie, $\lambda = 579\ \mu\mu$.

Konzentration in g pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·00208	5·0	16° 00′	74° 27′	105·6
	2·5	27 39	62 09	107·3
			Mittel	106·5

Tabelle 64.

Grüne Linie, $\lambda = 546\ \mu\mu$.

0·00208	5·0	11° 09′	79° 27′	138·0
	2·5	24 03	66 15	136·0
			Mittel	137·0

Tabelle 65.

Blaue Linie, $\lambda = 436\ \mu\mu$.

0·0167	5·0	24° 18′	67° 21′	8·68
	2·5	33 42	57 12	8·78
			Mittel	8·73

Tabelle 66.

Rhodamin in 4% Chininsulfatlösung in 1 g pro Liter.

	ε
Gelbe Linie	106·5
Grüne Linie	137·0
Blaue Linie	8·73

Wie aus der Zusammenstellung (Tabelle 67) ersichtlich, ist der Einfluss des Chininsulfats auf die Rhodaminabsorption enorm gross; der Charakter des Einflusses verändert sich mit der Wellenlänge. Die Absorption der gelben und blauen Strahlen wird vergrössert, dagegen der zwischen ihnen sich befindenden grünen stark vermindert.

Tabelle 67.

Einfluss von Chininsulfat auf die Rhodaminabsorption im Wasser.

	Reines Wasser	2% Chininsulfatlösung	4% Chininsulfatlösung
Gelbe Linie, 579	36·4	85·6	106·5
Grüne Linie, 546	207·0	148·1	137·0
Blaue Linie, 436	3·83	6·57	8·73
Violette Linie, 405—408	7·09	—	—

Es haben sich auch hier keine Regelmässigkeiten in bezug auf die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Konzentration des Chininsulfats ergeben. Bei allen Versuchen wurde die Konzentration des Chininsulfats verdoppelt, als Änderungen der Extinktionskoeffizienten haben sich dabei folgende ergeben: bei der gelben Linie vergrösserte sich der Wert 1·25 mal, bei der grünen verminderte er sich 1·08 mal, und bei der blauen Linie vergrösserte er sich 1·33 mal. Die Zwischenwerte müssen also auf graphischem Wege durch Interpolation ermittelt werden. Dieses Beispiel mit Rhodamin zeigt am deutlichsten die Schwierigkeiten, mit denen man bei der Herstellung gewünschter Farbstofflichtfilter zu kämpfen hat.

6. Lichtabsorption von Jod in Tetrachlorkohlenstoff.

Jodlösung in CCl_4.

Violette Linien, 405—408 $\mu\mu$.

Tabelle 68.

Jodkonzentration (J) pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
1. 0·1569-norm.	10·0	9°30′	81°12′	4·04
2. 0·0333-norm.	2·5	27 39	55 27	5·32
	5·0	19 27	66 45	4·92
	10·0	7 12	80 48	5·10
			Mittel	5·11

Jodkonzentration (J) pro Liter	Schichtdicke in cm	a_1	a_2	ε
3. 0·01665-norm.	5·0	31 51	55 42	4·48
	10·0	20 33	67 54	4·91
				Mittel 4·69
4. 0·008325-norm.	5·0	37 21	48 51	4·23
	10·0	31 00	57 39	5·04
				Mittel 4·63
5. 0·004162-norm.	10·0	37 15	50 00	4·69
6. 0·004162-norm.	10·0	43 48	55 27	4·33

Bei der ersten Serie sind die Messungen 24 Stunden nach der Herstellung der Lösung ausgeführt worden, bei den Serien 2, 3, 4, 5 nach 3 Wochen und bei der Serie 6 nach 5 Wochen. Die Temperatur war gleich 21°. In einer von den frühern Abhandlungen[1]) hatte ich gefunden, dass für die blauen Strahlen 436 bei Jod in CCl_4 das Beersche Gesetz gilt. Dagegen folgt das Jod für die violetten Strahlen diesem Gesetze nicht, und die Schwankungen der einzelnen Werte übersteigen die gewöhnlichen Fehlergrenzen.

Dieser Umstand veranlasste mich, die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten für die violetten Linien nochmals zu wiederholen. Dabei wurde auf die Zeit, die nach der Herstellung der Lösung verflossen war, und auf die Konstanz der Temperatur im Versuchsraum acht gegeben. Die Tabelle 68 ergibt uns folgendes Bild. Am Anfang hat man einen kleinern Wert des Extinktionskoeffizienten, derselbe wächst eine bestimmte Zeit, und dann fängt er an, sich wieder zu verkleinern. Die grössten Schwankungen der Werte betrugen 5·11 und 4·04. Auch dem Beerschen Gesetz folgten die Lösungen nur leidlich. Die mittlere Grösse hat sich gleich 4·7 ergeben. Aus dem oben Gesagten folgt der Schluss, dass es zweckmässiger ist, falls diese Lösung als Lichtfilter benutzt werden soll, direkt vor der Verwendung die Extinktionskoeffizientenmessungen in der gewünschten Konzentration durchzuführen. Die Extinktionskoeffizientenwerte für die blauen Strahlen kann man auch vorher bestimmen, da sie dem Beerschen Gesetze befriedigend folgen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 397, Tab. 41 (1911).

7. Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Lichtabsorption von Chininsulfat im Violett.

Tabelle 69.

Violette Linien, 405—408 $\mu\mu$.

Chininsulfatkonzentration in % u. H_2SO_4 in g Mol pro Liter	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	ε
0·25% Ch. + 0·018-norm. H_2SO_4	2·5	19° 16′	62° 42′	1·19
	5·0	8 12	77 03	1·18
0·0125% Ch. + 0·009-norm. H_2SO_4	2·5	28 51	51 15	1·13
	5·0	19 03	62 48	1·20
			Mittel	1·18
0·25% Ch. + 0·06-norm. H_2SO_4	2·5	26 30	59 39	0·85
	5·0	15 36	70 51	0·81
			Mittel	0·83
0·25% Ch. + 0·119-norm. H_2SO_4	2·5	23 33	56 09	0·85
	5·0	14 21	70 42	0·84
			Mittel	0·84
0·25% Ch. + 4-norm. H_2SO_4	2·5	23 39	62 15	1·02
	5·0	13 00	76 51	1·01
			Mittel	1·01

Tabelle 70.

Änderung des Extinktionskoeffizienten von 1% Chininsulfatlösung mit der Schwefelsäurekonzentration.

H_2SO_4-Konz.	ε
0·018-norm.	1·18
0·060 „	0·83
0·119 „	0·84
4·000 „	1·01

Aus der Tabelle 70 ist ersichtlich, wie die Absorption des Chininsulfats sich mit der Konzentration der Schwefelsäure verändert. Bei sehr geringen Schwefelsäuremengen, die gerade zum Auflösen des Chininsulfats genügen, erhält man die grösste Absorption, dann nimmt sie ab, um bei stärkern Konzentrationen wieder zuzunehmen. Es scheint in gewissen Konzentrationsgrenzen die Absorption annähernd konstant zu sein. Dies Verhalten des Chininsulfats gegenüber der Schwefelsäure ist sehr merkwürdig. Dasselbe zu kennen, ist von Wichtigkeit, denn die angesäuerte Chininsulfatlösung wird gewöhnlich als Lichtfilter für Violette und ultraviolette Strahlen verwendet. Leider war ich nicht imstande, derartige Messungen im ultravioletten Teile durchzuführen.

8. Über die Herstellung von monochromatischen Lichtfiltern.

Es hat sich nun herausgestellt, dass die Herstellung von monochromatischen Lichtfiltern eine keineswegs leichte Aufgabe ist. Ausgenommen natürlich den Fall, dass wir die zwei Farbstofflösungen getrennt untereinander in zwei Gefässen aufstellen können. Bei der Untersuchung der Lichtreaktionen in den Lichtthermostaten ist es erwünscht, nur solche Farbstofflichtfilter zu verwenden, die nur ein Gefäss brauchen. Denn Reaktionsgefässe mit zwei Durchflussmänteln hätten den Lichtthermostaten sehr kompliziert gemacht und seine Benutzung erschwert (vgl. die Beschreibung in meinem Buche, loc. cit. S. 68). Weiter hat sich herausgestellt, dass die oben angegebenen Farbstoffgemische mehr oder weniger unbeständig sind und mit der Zeit ihre Durchlässigkeit verändern. Deshalb ist es ratsam, nur mit frisch hergestellten Lösungen zu arbeiten. Die komplizierte Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration zwingt uns, nach einer ganzen Reihe von Voruntersuchungen die für die gegebenen Versuchsbedingungen passenden Konzentrationsverhältnisse zu bestimmen.

Das alles sind Nachteile, die man noch zu verbessern hat. Man muss möglichst mehr verschiedenartige Farbstoffkombinationen von diesem Standpunkte aus untersuchen und von diesen die beständigsten und die, welche die einfachsten Konzentrationsbedingungen ergeben, wählen. Solange aber diese langwierige und zeitraubende Arbeit nicht gemacht worden ist, muss man sich mit dem Gegebenen begnügen. Die oben angeführten Farbstoffkonzentrationen besitzen auch ihre Vorteile. Sie gestatten, bei bestimmten Schichtdicken praktisch alle Farben, ausser einer, zu absorbieren, so dass man mit Hilfe dieser Farbstoffkombinationen monochromatische Lichtfilter herstellen kann. Die durchgelassene Farbe wird auch geschwächt, aber der Grad der Schwächung lässt sich sehr leicht berechnen, so dass wir auf diese Weise quantitative Lichtfilter in unsern Händen haben. Über die Herstellung derartiger quantitativer Lichtfilter, über ihre Berechnung und Verwendung wird in einer der nächsten Abhandlungen berichtet.

9. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wurden die Absorptionsspektren von Brom und Zimtsäure in Benzol bestimmt und die Extinktionskoeffizienten von Brom in Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform für die vier Linien des Quecksilberspektrums 579 $\mu\mu$ (gelbe), 546 $\mu\mu$ (grüne), 436 $\mu\mu$ (blaue) und 405—408 $\mu\mu$ (violette) gemessen. Dabei hat sich ergeben, dass das Brom dem Beerschen Gesetze folgt.

2. Es wird vermutet, dass das Bromspektrum in seinem sichtbaren Teil aus zwei übereinander gelagerten Absorptionsstreifen besteht, und es wurde die mögliche Beziehung dieser beiden Streifen zu der photochemischen Lichtempfindlichkeit des Broms besprochen.

3. Es wurden die Extinktionskoeffizienten der wässerigen Farbstofflösungen von Erythrosin, Säuregrün, Guineagrün, Kaliumbichromat bestimmt.

4. Es wurden die Extinktionskoeffizienten der Farbstoffgemische: Erythrosin + Kaliumbichromat, Säuregrün + Kaliumbichromat, Tropäolin + Erythrosin bestimmt; dabei hat sich ergeben, dass die Extinktionskoeffizienten eine komplizierte Funktion der Bestandteilekonzentrationen sind.

5. Es hat sich ein starker Einfluss der Chininsulfatkonzentration auf die Lichtabsorption von Rhodamin ergeben. Es konnte dabei kein einfacher Zusammenhang mit der Chininkonzentration ermittelt werden. Verschiedene Wellenlängen wurden auf verschiedene Weise beeinflusst.

6. Die Schwefelsäure wirkt ihrerseits auf die Absorption des Chinins im Violett; dabei hat sich ein Minimum der Absorption in bestimmten Konzentrationsintervallen ergeben.

7. Jod in Tetrachlorkohlenstoff folgt dem Beerschen Gesetze in Violett ungenügend; die Absorption ändert sich auch mit der Zeit.

8. Es wird kurz über die Herstellung der quantitativen Lichtfilter diskutiert.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Privatdozenten A. Doroschewsky für die freundliche Überlassung des Spektralphotometers meinen wärmsten Dank aussprechen.

Moskau, Organ. Laboratorium der Universität.
10. Dezember 1911.

Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse des Wasserstoff- und Kohlenoxydknallgases.

Von

C. Grieb.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana" zu Karlsruhe i. B.)

(Eingegangen am 3. 8. 11.)

In einer soeben in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangten Mitteilung aus demselben Institut berichtet L. Weissmann über die Erscheinung, dass die Abgabe positiv geladener Teilchen seitens eines etwa 850° heissen Platindrahts, durch die an ihm ablaufende katalytische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gesteigert, bzw. während einer längern Zeit unterhalten wird, als es in einem Gemische von Wasserstoff und Stickstoff oder Sauerstoff und Stickstoff oder in einem einzelnen der genannten Gase allein der Fall ist. Er zeigt, dass Wasserstoff die Fähigkeit hat, die Abgabe positiver Teilchen seitens des Drahts neu hervorzurufen, wenn sie bei derselben Temperatur in Luft erloschen ist, und dass umgekehrt Luft den in Wasserstoff erloschenen Effekt neu belebt. Aber diese Folge von Neubelebungen durch abwechselnde Einwirkung von Sauerstoff und von Wasserstoff auf den Draht zeigt die Besonderheit, dass jede folgende Wiederbelebung etwas schwächer als die vorangehende ist. Gleichzeitig ändert der Draht seine Beschaffenheit, indem er allmählich spröde und brüchig wird. Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff, also bei der Katalyse am Drahte, tritt dann dieselbe Erscheinung ein, die man erwarten muss, wenn sich Sauerstoff und Wasserstoff in ausserordentlich rascher Folge ablösen.

Inzwischen ist eine Mitteilung von H. A. Wilson[1]) erschienen, welche die Frage nahe legt, ob nicht eine andere Auffassung der Erscheinung möglich ist. Herr Wilson bringt einen Platindraht in Berührung mit Kaliumsulfatlösung oder mit Wasser und beobachtet dann

[1]) Phil. Trans. May 1911.

ausserordentlich starke positive Effekte, wenn er den so vorbehandelten Draht auf hohe Temperatur erhitzt. Die ausserordentlich starke Wirkung, welche er dem reinen Wasser beilegt, kann die Vermutung erwecken, dass die Entstehung des Wassers bei den Weissmannschen Versuchen eine wesentliche Rolle gespielt hat. Es schien deswegen von Interesse, über diese Wirkung des Wassers und über diejenige von Wasserdampf einige weitere Versuche zu unternehmen. Im Anschluss daran ist, nachdem sich ergeben hatte, dass die eben erwähnte Vermutung nicht zutrifft, und der Wasserdampf, der durch die Katalyse entsteht, für die von Weissmann beschriebenen Erscheinungen keine Wichtigkeit hat, eine andere Frage geprüft worden. Es lag nämlich nahe, zu untersuchen, ob speziell die katalytische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff wegen der besondern auch von Weissmann erwähnten Einwirkung dieses Gases auf das elektrische Verhalten glühender Drähte die berichtete Erscheinung liefert, oder ob auch die katalytische Vereinigung eines andern reduzierenden Gases mit dem Sauerstoff am glühenden Platin das gleiche Ergebnis in elektrischer Hinsicht zeitigte. Deswegen wurden Versuche mit Kohlenoxydknallgas gemacht, welche lehrten, dass in der Tat die besondern Eigenschaften des Wasserstoffs für die stärker und länger dauernden positiven Effekte bei der Katalyse des Wasserstoffknallgases haftbar zu machen sind.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen wurde dieselbe Anordnung benutzt, welche L. Weissmann anwandte. Es wurde zunächst in der Weise gearbeitet, dass das Gaszuführungsrohr mit der breitgequetschten Mündung vorübergehend entfernt, Flüssigkeit auf den Draht aufgepinselt, dann das Gaszuführungsrohr wieder eingesetzt und nun 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur käuflicher Stickstoff, der durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet war, mit einer Geschwindigkeit von 13 Litern pro Stunde (bezogen auf gewöhnlichen Druck und gewöhnliche Temperatur) durchgeleitet wurde. Alsdann wurde der Draht durch Einschalten des Heizstroms sehr rasch auf Rotglut gebracht und zugleich eine positive Spannung von 480 Volt angelegt. Dann wurde die Temperatur mit dem optischen Pyrometer und der positive Effekt mit dem Elektrometer in der Weise bestimmt, wie es sich bei Weissmann beschrieben findet. Zur Kontrolle wurde dasselbe Verfahren nur mit Weglassung des Aufstreichens der Flüssigkeit bei Parallelversuchen durchgeführt, um zu beweisen, dass das Öffnen des Apparats, das Eindringen von Luft usw. keine Täuschung verschuldete.

Eine erste Versuchsreihe wurde mit einem schon zu ähnlichen Versuchen benutzten Platindraht ausgeführt. Derselbe gab zunächst in Stickstoff bei 860° und 480 Volt angelegter Spannung noch einen deutlichen Effekt, der aber bald abnahm und etwa nach einer Viertelstunde nur noch einem Anschlag des Elektroskops in etwa einer Minute entsprach. Die Grösse dieses Effekts änderte sich nicht wesentlich, wenn bei gewöhnlicher Temperatur die Glaskugel geöffnet und der Draht vorübergehend mit Luft in Berührung gebracht wurde. Der Draht wurde nun auf die beschriebene Weise mit gewöhnlichem Leitungswasser behandelt und lieferte dann, nachdem er wieder auf etwa 860° im Stickstoffstrom erhitzt war, momentan einen sehr starken positiven Effekt, der sich durch mehrere ziemlich schnell aufeinanderfolgende Elektroskopanschläge äusserte. Von grösserer Dauer war dieser Effekt nicht, sondern er sank bereits nach einigen Minuten auf einen Wert von einem Elektroskopanschlag in etwa 15 Sekunden. Die gleiche Operation wurde nun mit destilliertem Wasser an Stelle des Leitungswassers ausgeführt und führte bei der Untersuchung des Effekts im ersten Augenblick nach Anlegung der Spannung zu einem einzigen Elektroskopanschlag, der durch die Influenzwirkung bedingt ist, welche die Aufladung des Drahts auf 480 Volt ausübt.

Die folgenden Zahlen geben die Sekunden von Beginn der Beobachtung, nach welchem jeweils immer ein Anschlag erfolgte. Es bedeutet dabei *L*, dass der Draht mit Leitungswasser gepinselt war, *D*, dass er mit destilliertem Wasser in derselben Weise behandelt wurde. Bei Versuchen mit Leitungswasser tritt in den ersten zwei Sekunden eine Anzahl so rasch aufeinander folgender Anschläge auf, dass sie nicht einzeln gezählt werden können, bei destilliertem Wasser fehlt diese Erscheinung vollständig.

L: 3, 5, 6, 8, 10, 13, 17, 19, 23, 28, 33, 41, 50, 60, 77, 97, 135, 185 (Temperatur 915°),

D: 1, 110 (Temperatur 950°).

Es wurden zahlreiche solche Versuche ausgeführt, wobei die Temperatur zwischen 850 und 950° gewählt wurde, ohne dass ein Unterschied sich zeigte. Wählte man hingegen zur Benetzung verdünnte Kaliumsulfatlösung, so trat ein Effekt auf, der zu stark war, um ihn auf diese Weise zu messen. Es erwies sich sehr schwer, einen einmal mit Kaliumsulfatlösung behandelten Draht hinterher wieder so weit zu säubern, dass er sich wie ein frischer Draht gegen reines Wasser verhielt. Vielleicht hat dieser Umstand die abweichenden Ergebnisse verschuldet, die Herr Wilson mitteilt.

Nachdem auf diese Weise dargetan worden war, dass die Benetzung mit reinem Wasser — jedenfalls bei Temperaturen unter 1000° — den positiven Effekt eines Platindrahts nach dem Absterben nicht wieder hervorbrachte, wurde eine Einrichtung getroffen, um das dem glühenden Drahte zugeführte Gas entweder trocken oder nach Befeuchtung mit Wasser wirken zu lassen. Der Draht, welcher in trocknem Gase nur einen Anschlag in 100 Sekunden lieferte, wenn er auf 480 Volt positiv geladen sich bei 920° befand, gab keinen grössern positiven Effekt beim Befeuchten des Gases, auch wenn das Wasser bis zum Sieden erhitzt wurde.

Damit ist klar, dass die von Weissmann beschriebenen Erscheinungen nicht durch die Entstehung des Wasserdampfs beeinflusst sind.

Es wurde nun eine weitere Gruppe von Versuchen angestellt, bei welchen die Einwirkung von Kohlenoxyd — Luftmischungen geprüft wurde. Ein Platindraht wurde bei 1020° in einem Luftstrome so lange behandelt, bis er nur zwei Anschläge in der Minute ergab. Dann wurde ein Gemisch von 25·5 Liter Luft und 4·5 Liter Kohlenoxyd (zusammen 30 Liter) pro Stunde übergeleitet, während die Temperatur auf nahezu 1000° gehalten wurde. Der Draht gab auch in dieser Mischung nur zwei Anschläge pro Minute, und dieser geringe Effekt nahm im Laufe einer halben Stunde so weit ab, dass mit der angelegten Spannung von 480 Volt überhaupt kein Anschlag mehr zu erhalten war. Das Kohlenoxyd-Luftgemisch war bei diesen Versuchen ganz trocken. Es wurde nun ein zweiter Versuch mit einem Gemisch aus 90 % Luft und 10 % Kohlenoxyd gemacht, bei welchen das Gas nach der Berührung mit dem Platindraht durch Barytwasser geleitet wurde. Die elektrischen Erscheinungen waren bei diesem Versuche ebenso wie bei dem voranstehend beschriebenen. Die sofort eintretende Trübung des Barytwassers zeigte aber, dass die Katalyse stattfand, während eine Belebung des positiven Effekts ausblieb. Bei diesen letzten Versuchen war das Gasgemisch, bevor es mit dem Draht in Berührung gelangte, nacheinander mit wässeriger Kalilauge, festem Calciumchlorid und festem Phosphorpentoxyd zusammengebracht worden. Bei einem weitern Versuche wurden jetzt die festen Trockenmittel weggelassen, so dass das feuchte Kohlenoxydluftgemenge (10 % Kohlenoxyd) an den Draht gelangte. Eine Wiederbelebung des positiven Effekts war jetzt in dem feuchten Gase, wenn überhaupt, dann nur in so geringem Masse vorhanden, dass ihr sicherer Nachweis mit der benutzten Versuchsanordnung nicht gelang.

Diese Versuche lehren, dass die von Weissmann beschriebenen

Erscheinungen nicht jeder katalytischen Vereinigung am Platindraht zukommen, sondern für die Verwendung des Wasserstoffgases kennzeichnend sind und bei dem Ersatz desselben durch Kohlenoxyd ausbleiben.

Im Zusammenhang damit wurde noch festgestellt, dass die negativen Effekte, welche man in der Nähe von 1000° erhielt, wenn bei sonst gleicher Anordnung — 480 Volt an den glühenden Draht gelegt wurden, gering und gegen die Vertauschung von Luft mit einem Gemisch aus 90 Teilen Luft und 10 Teilen Kohlenoxyd nicht empfindlich waren.

Durch diese Versuche wird der Gedanke nahe gelegt, nicht den Wasserstoff, sondern den Sauerstoff bei der katalytischen am Platin ablaufenden Reaktion durch ein anderes reaktionsfähiges Gas etwa ein Halogen zu ersetzen und nachzusehen, ob alsdann etwa bleibende positive Effekte erhalten werden können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Haber für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Unterstützung bei ihrer Durchführung zu danken. Ebenso danke ich Herrn Privatdozenten Dr. G. Just vielmals für freundliche Hilfe.

Bücherschau.

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefasstes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie von W. Nernst und A. Schönfliess. 6. vermehrte und verbesserte Auflage. XII + 442 S. München—Berlin, R. Oldenburg, 1910. Preis M. 14.—.

Dieses Buch ist zu wohl bekannt, als dass es nötig wäre, an dieser Stelle auf den Inhalt und Charakter hinzuweisen. Trotz der aufgetretenen Konkurrenz anderer wertvoller mathematischer Hilfsbücher für den physikalischen Chemiker, hat das vorliegende sich nicht nur seinen Interessentenkreis erhalten, sondern vermehrte ihn, wie es die beständig wieder nötig werdenden Auflagen beweisen, in regelmässiger Weise. Die vorliegende Auflage unterscheidet sich von den frühern nicht viel. Als wichtigste Hinzufügung mag der Abschnitt über die Vektorenrechnung erwähnt werden, sowie auch eine Skizze der Grundbegriffe der analytischen Mechanik.

Es besteht kein Zweifel, dass auch diese Auflage in kurzer Frist vergriffen sein und einer neuen Platz gemacht haben wird. *W. O.*

Anorganisch-chemisches Praktikum, qualitative Analyse und anorganische Präparate von Dr. E. Riesenfeld. 2. Aufl. XII + 442 S. Leipzig, S. Hirzel, 1910. Preis M. 6.—.

Gegenüber manchen seiner vielen Mitbewerber zeichnet sich dieses Hilfsbuch für das anorganische Praktikum dadurch aus, dass es von vornherein grundsätzlich sich auf den Boden der modernen Chemie stellt und den ganzen Unterricht entsprechend diesen Grundsätzen geordnet hat. Es liegt also nicht wie bei vielen Neuauflagen ähnlicher Werke ein mehr oder weniger verunglücktes Kompromiss, sondern eine organische Arbeit vor, die diesem Buch natürlich einen erheblichen Vorzug vor andern gibt. Ferner ist das Buch insofern modern zu nennen, als es präparative Arbeit mit der analytischen vereinigt, allerdings in solchem Sinne, dass die präparative Arbeit ein wenig hinter der analytischen zu kurz zu kommen scheint. Doch ist zweifellos für die Ausbildung des werdenden Chemikers ausserordentlich wertvoll, dass er seine analytischen Übungen an selbst hergestellten Präparaten macht und dadurch eine doppelte Kontrolle einerseits für die präparative, anderseits für die analytische Arbeit gewinnt. Stichproben ergaben eine vollständig sachgemässe Arbeit mit mancherlei persönlichen Eigentümlichkeiten, die zum Werte des Werkes beitragen. Es kann daher aufrichtig für Unterrichtszwecke empfohlen werden. *W. O.*

Populär-wissenschaftliche Vorlesungen von E. Mach. 4. vermehrte und durchgesehene Auflage. XII + 508 S. Leipzig, J. A. Barth, 1910. Preis M. 6.80.

Diese Vorlesungen sind in der Zeitschrift wiederholt angezeigt worden. Während sie anfangs langsam an Verbreitung gewannen, ist der Name Mach

gegenwärtig so allgemein bekannt und verehrt, dass es einer Würdigung dieser ausgezeichneten Gabe hier nicht bedarf. So sei nur mitgeteilt, dass auch die Besitzer der III. Auflage nicht unterlassen sollten, die gegenwärtige sich anzuschaffen, weil eine Anzahl neuer Abhandlungen der Sammlung angefügt worden ist, die den schaffensfrohen und fruchtbaren Geist ihres Verfassers in unveränderter Stärke erscheinen lassen. Diese neuen Aufsätze beziehen sich auf folgende Gegenstände: Beschreibung und Erklärung; ein kinematisches Kuriosum; der physische und psychische Anblick des Lebens; zum physiologischen Verständnis der Begriffe; werden Vorstellungen und Gedanken vererbt?; Leben und Erkennen; eine Betrachtung über Zeit und Raum. — Man ersieht hieraus, dass hier Fragen behanhandelt werden, die gerade in unserer Zeit mit besonderm Eifer diskutiert worden sind. Man wird gern die aufklärenden und durchschlagenden Betrachtungen des Verfassers auf sich wirken lassen, der mehr als irgend ein zeitgenössischer Autor die Eigenschaft der Freiheit von jedem Dogmatismus, von jeder ungerechtfertigten Denkgewohnheit besitzt. Wie ein stärkendes und erfrischendes Bad wirkt die Lektüre dieser ausgezeichneten Abhandlungen auf den Leser ein. *W. O.*

Leitfaden der graphischen Chemie. Erläuterungen einiger wichtiger Schulbeispiele mit zusammenlegbaren Raummodellen und vielen Textfiguren von R. Kremann. 35 S. Text und 5 Modelle. Berlin, Gebr. Borntträger, 1910. Preis M. 6.60.

Es handelt sich hier um die räumlichen Modelle von zusammengesetzten Gleichgewichtserscheinungen, die man gewöhnlich in Projektionen auf die eine oder die andere Bezugsebene darzulegen pflegt, deren sachgemässe Auffassung aber ein ziemlich entwickeltes räumliches Denken voraussetzt. Um diese Anschauungsfähigkeit bei dem Schüler zu entwickeln, hat der Verfasser fünf Fälle von zunehmender Verwicklung derart bearbeitet, dass die in der Ebene auseinander gelegten Modelle mit Hilfe von Schnüren und Ösen zu Raumfiguren zusammengestellt werden können, wodurch der Schüler Gelegenheit hat, die an ihnen auftretenden Beziehungen genauer zu studieren und seinem Bewusstsein einzuprägen. Man muss dieses Hilfsmittel jedenfalls auf das Lebhafteste begrüssen, denn jeder von uns, der ohne dasselbe sich hat zurechtfinden und sich solche Raumvorstellungen selbst hat beibringen müssen, wird sich dessen erinnern, welche Schwierigkeiten dabei zu überwinden waren. Die technische Ausführung der Modelle lässt allerdings noch einiges zu wünschen übrig, was bei einem ersten derartigen Versuch schliesslich nicht allzu sehr Wunder nehmen darf. *W. O.*

Einführung in die kinetische Theorie der Gase von A. Byk. I. B.: Die idealen Gase. IV + 102 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1910. Preis M. 2.80.

Gegenwärtig, wo wir uns daran gewöhnen müssen, in der kinetischen Gastheorie nicht nur eine vielleicht brauchbare Vorstellung, sondern eine ziemlich erhebliche Annäherung an die Wirklichkeit zu sehen, ist eine Orientierung über die Grundlagen dieser Anschauung eine wichtige Notwendigkeit, nicht nur für den Physiker, sondern auch für den Chemiker, wie jeden andern Naturforscher. Durch die grundlegenden Arbeiten von Maxwell, Boltzmann, Loschmidt und ihrer Mitarbeiter sind die ursprünglich mit grosser Schlichtheit auftretenden Grundannahmen bei Bernoulli und Krönig erheblich kompliziert und auch

modifiziert worden. Wir besitzen nun allerdings in dem klassischen Werk von Boltzmann eine unerschöpfliche Fundgrube von wichtigen Anwendungen und Konsequenzen dieser Voraussetzungen. Aber das Studium dieses Werks erfordert mathematische Kenntnisse ungewöhnlicher Art, so dass es für den durchschnittlichen Chemiker und auch für die meisten Physikochemiker praktisch unzugänglich ist.

Hier tritt nun das vorliegende Werkchen ein, das ohne allzu schwierigen mathematischen Apparat mit grosser Strenge und Sorgfalt die Grundlagen der kinetischen Theorie der Gase vorträgt. Der vorliegende erste Band zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die Statik der Gase, der zweite ihre Dynamik behandelt. Unter letzterer werden insbesondere die mittlere Weglänge und Stosszahl, ihre Abhängigkeit von der Temperatur, ferner der Transport durch Molekularbewegung, nämlich innere Reibung, Wärmeleitung und Diffusion abgehandelt. Ein Paragraph über die kinetische Gastheorie und Hydrodynamik und endlich über die Erscheinung verdünnter Gase machen den Schluss. Der letzte Paragraph behandelt die interessanten Verhältnisse, bei denen die mittlern Weglängen bequem messbare Dimensionen angenommen haben, und Erscheinungen entstehen, welche mit den gewöhnlichen Vorgängen, wie sie sich bei den gewöhnlich benutzten Verdünnungen zeigen, in auffallendem Gegensatz stehen. Sie treten bei sehr weitgehenden Verdünnungen auf, und es findet hier gewissermassen ein Übergang zu den merkwürdigen Problemen statt, welche den Zusammenhang zwischen der kinetischen Gastheorie und dem zweiten Hauptsatz der Energetik berühren. *W. O.*

Rudolf Arendt, Technik der anorganischen Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. Vierte, umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage von Dr. L. Doermer. XXXVI + 1011 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1910. Preis M. 24.—.

Seit dem Erscheinen der von Arendt selbst verfassten und herausgegebenen Auflagen dieses wohlbekannten Werks hat die Technik des Laboratoriums sich wesentlich verändert. Einerseits durch das reichliche Einbeziehen der elektrischen Energie, welche an vielen Stellen nicht nur primär, sondern sekundär als motorische und chemische Energie betätigt werden kann, und dadurch die Ausführung einer sehr grossen Anzahl neuer Versuchsanordnungen ermöglicht. Anderseits hat auch der Fortschritt der chemischen Grossindustrie eine Anzahl von Präparaten und Materialien in den Vordergrund gebracht, die gleichfalls eine demonstrierende Beschreibung erfordern und dadurch den Kreis der anzustellenden Versuche erheblich vermehren. Endlich ist die physikalische Chemie hinzugekommen, deren Grundgesetze gleichfalls sich durch anschauliche Experimente den Schülern nahe bringen lassen, und die deshalb eine systematische Ausarbeitung entsprechender Demonstrationsversuche teils schon erreicht, teils noch zu erwarten hat.

Diesen neuen Ansprüchen wird die vorliegende Neubearbeitung in sehr verdienstlicher Weise gerecht. Wenn einiges zu wünschen übrig bleibt, so bezieht es sich auf den physikalisch-chemischen Teil, doch entschuldigt sich der Verfasser im Hinblick auf diese mit Mangel an Raum. Tatsächlich ist dieses Gebiet auch bereits so gross geworden, dass es eine besondere Darstellung in einem eigenen Werk beansprucht. Hoffentlich haben wir nicht allzu lange auf diesen physikalisch-chemischen Arendt zu warten. *W. O.*

Über die Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte.

Von

G. v. Elissafoff.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 12. 11.)

Über die Beeinflussung der Elektroendosmose (abgekürzt: Ee.) durch Elektrolyte liegt bekanntlich eine schöne, eingehende Untersuchung von Perrin[1]) vor. Er arbeitete mit Diaphragmen, die aus dem Pulver von schwerlöslichen Stoffen hergestellt waren, und benutzte zum Vergleich der Wirkung verschiedener gelöster Elektrolyte die in einer Minute elektroendosmotisch (abgekürzt: ee.) übergeführte Flüssigkeitsmenge. Seine Versuche hatten im wesentlichen folgendes Ergebnis: H'- und OH'-Ion spielen eine besondere Rolle, in kleinen Konzentrationen lädt ersteres das Diaphragma positiv, letzteres es negativ auf; gegen reines Wasser haben die meisten Diaphragmen von vornherein eine negative Ladung. Zugesetzte Elektrolyte wirken im allgemeinen entladend auf das Diaphragma, und zwar kommt es bei einem positiv geladenen wesentlich auf die Wertigkeit der Anionen, bei einem negativ geladenen auf die Wertigkeit der Kationen an.

Perrins Versuche lassen eine Reihe von Fragen unbeantwortet. Wie hängt die Wirkung der Elektrolyte von ihrer Konzentration ab? Ist die Wertigkeit (also eine elektrische Eigenschaft) das einzig Massgebende, oder kommt es auch auf andere Eigenschaften an? Bekanntlich besteht ein sehr enger Zusammenhang zwischen der Fällung der Suspensionskolloide durch Elektrolyte und ihrem Einfluss auf die Ee.[2]). Dort spielt ja die Wertigkeit auch eine entscheidende Rolle, aber daneben zeichnen sich die Schwermetallkationen und die der organischen Basen besonders aus, was mit ihrer stärkern Adsorbierkeit in Beziehung gebracht worden ist[3]); es war daher zu prüfen, ob auch hier bei der Ee. die eben genannten Kationen von denen der Leichtmetalle sich

[1]) Journ. Chim. Phys. **2**, 601 (1904).

[2]) Perrin, Journ. Chim. Phys. **3**, 1 (1905); Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

[3]) Freundlich, loc. cit. u. Kapillarchemie S. 245.

unterscheiden. Schliesslich schien es wichtig, zu wissen, welcher Art der Vorgang der Entladung durch die Ionen sei, ob umkehrbar, rasch verlaufend usw. Diese Fragen zu beantworten und dann womöglich eine Theorie der Erscheinung zu geben, das war das Ziel der nachfolgenden Arbeit, die ich auf Anregung von Prof. H. Freundlich unternommen habe.

Experimenteller Teil.

Die Beeinflussung der Ee. durch Elektrolyte ist nicht leicht zu untersuchen. Benutzt man ein Diaphragma wie Perrin, so kann man bei verhältnismässig kleinem Potentialgefälle beträchtliche Effekte erhalten. Aber ein Diaphragma lässt sich sehr schwer auswaschen und nicht leicht nach Benutzung einer Elektrolytlösung auf den ursprünglichen Zustand zurückbringen. Dies war aber, wenn man den Einfluss der Konzentration feststellen wollte, von der grössten Wichtigkeit. Man kann sich nun das Auswaschen sehr erleichtern, wenn man statt eines Diaphragmas eine einzige feine Kapillare nimmt; um dann nennenswerte Effekte zu erzielen, muss man allerdings ein starkes Potentialgefälle von aussen anlegen. Für das Auswaschen ist es ferner unbequem, wenn die Kapillare fest mit den Elektrodengefässen verbunden ist. Ich suchte also nach einer Methode, bei der die Kapillare möglichst frei gehandhabt werden konnte. Die Versuchsanordnung, die schliesslich benutzt wurde, war angeregt durch Versuche von Lemström[1]).

Lemström tauchte ein gläsernes Kapillarrohr senkrecht in ein mit Wasser halb angefülltes Glas; das Wasser war durch einen Stanniolstreifen leitend mit einer Zinkplatte verbunden, diese über eine Leydener Flasche geerdet. Dem obern Ende des Kapillarrohrs gegenüber befand sich eine Metallspitze, die mit dem einen Pol einer Influenzmaschine verbunden war, während der andere Pol gleichfalls geerdet war. Verband man nun die Spitze mit dem negativen Pol und setzte die Maschine in Gang, so stieg das Wasser an den Wänden der Kapillare empor und sammelte sich in einer gewissen Höhe zu einem Tropfen.

Die Erscheinung wird offenbar bei dieser Anordnung wegen der Mitwirkung der Schwere verwickelter. Man erhält sie in einer einfachern Form, wenn man eine Kapillare, die zum Teil mit Wasser gefüllt ist, zwischen zwei Spitzen legt, von denen eine mit einem Pol einer Influenzmaschine verbunden, die andere geerdet ist. Wird die Maschine in Gang gesetzt, so beobachtet man, dass auf der dem negativen Pol zugekehrten Seite ein Flüssigkeitstropfen sich sammelt, der sich vergrössert, während die zurückgebliebene Flüssigkeit im gleichen Betrage

[1]) Drud. Ann. 5, 729 (1901).

abnimmt. Dies hat erst ein Ende, wenn die ganze Flüssigkeit übergeführt ist.

Es handelt sich offenbar um eine Elektroendosmose besonderer Art, bei der die sonst zur Ablesung der übergeführten Flüssigkeitsmenge gebrauchte Kapillare gleichzeitig die wirksame, die elektrische Doppelschicht tragende Wand darstellt; bei der ferner der ganze Vorgang nicht in der homogenen Flüssigkeit sich abspielt, sondern durch die Gegenwart der Menisken verändert wird. Dass es sich nicht um eine elektrostatische Anziehung handelt, ging daraus hervor, dass hier wie bei Lemström der Vorgang nur eintrat, wenn Strom durch die Kapillare floss. Solche elektrostatische Anziehungen liessen sich deutlich beim Stromschluss als zuckende Bewegungen der ganzen Flüssigkeitssäule erkennen. Auch der elektrische Wind war nicht von Einfluss, wie sich leicht zeigen liess.

Der eigentümliche Vorgang lässt sich wohl folgendermassen erklären: die Stromlinien durchsetzen die Kapillare in ihrer Längsrichtung (siehe Fig. 1) und bedingen nach Helmholtz eine Verschiebung der Flüssig-

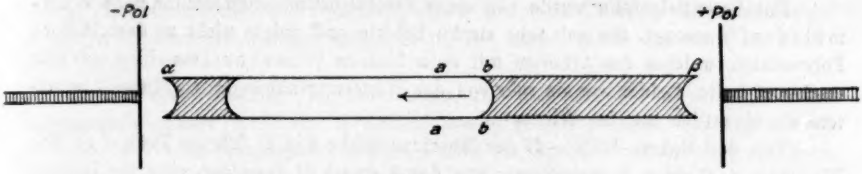


Fig. 1.

keit gegen die Wand (wenn „Wand" gesagt wird, so soll das nicht heissen, dass die Flüssigkeit gegen den festen Körper selbst verschoben wird; wahrscheinlich verschiebt sich ja die Flüssigkeit gegen eine fest an der Wand haftende Flüssigkeitsschicht). Das Potentialgefälle ist nun in dem mit Luft gefüllten Teil der Kapillare grösser als in dem mit Flüssigkeit gefüllten Teil. Es wird also vor allem die benetzende Flüssigkeitshaut, bzw. der obere Teil des Meniskus ab, in der Richtung des Pfeils verschoben. Die Benetzung bedingt aber, dass immer wieder Flüssigkeit an die durch den Strom von Flüssigkeit entblössten Stellen gebracht wird, und so bildet sich ein Transport von Flüssigkeit längs der Kapillarenwand aus. Dieser lässt sich übrigens direkt am Aussehen der Kapillarenwand während des Stromdurchgangs erkennen. Die transportierte Flüssigkeit sammelt sich am α-Ende der Kapillare und bildet dort einen Tropfen, sobald die Wandschichten dick genug geworden sind, um sich in der Mitte zu berühren.

Eine auf diesem Vorgang aufgebaute Methode zum Vergleich der Ee. verschiedener Lösungen bietet Vorteile und Nachteile. Der Haupt-

nachteil ist der Umstand, dass die elektrischen Bedingungen schlecht definiert sind, ja dass es überhaupt schwer ist, sie vergleichbar zu halten. Für absolute Messungen eignet sich also die Methode nicht. Die Vorteile bestehen darin, dass sich die Kapillare leicht reinigen lässt, dass man also die geladene Wand bequem jeder beliebigen Behandlung unterwerfen kann. Man braucht auch nicht zu fürchten, dass Fremdstoffe aus den Elektroden oder Elektrolysenprodukte stören werden. Da sehr kleine Mengen hier in Frage kommen, mussten diese Fehlerquellen möglichst ausgeschlossen werden. Jedenfalls bot für eine vergleichende Untersuchung die Methode Vorteile.

Es mussten ziemlich grosse Schwierigkeiten überwunden werden, bis es gelang, reproduzierbare, einigermassen quantitative Resultate zu erhalten. Hierauf einzugehen, würde zu weit führen, nur die endgültige Anordnung soll beschrieben werden[1]). An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Le Blanc meinen besondern Dank für die Beschaffung der dazu gehörenden Apparate aussprechen.

Das Potentialgefälle wurde von einer Starkstrominfluenzmaschine nach Wommelsdorf[2]) erzeugt. Sie gab sehr starke Effekte und neigte nicht zu dem lästigen Polwechseln, welches das Arbeiten mit einer kleinen Wimshurstmaschine erst sehr erschwert hatte. Leider war sie sehr von der Witterung abhängig; regelmässig arbeitete sie eigentlich nur im Winter[3]).

Von den Haken $+E$, $-E$ der Maschine (siehe Fig. 2) führten Drähte zu den Klemmen A, C eines Kommutators; von der Klemme D desselben ging die Leitung über das Galvanometer G zur Erde. Die Klemme B blieb dauernd mit der feststehenden Elektrode MN verbunden. Von der andern Elektrode PQ aus ging die Leitung über ein Funkenmikrometer HJ zur Erde. Zwischen den Elektroden befand sich die Kapillare K auf dem Gestell R.

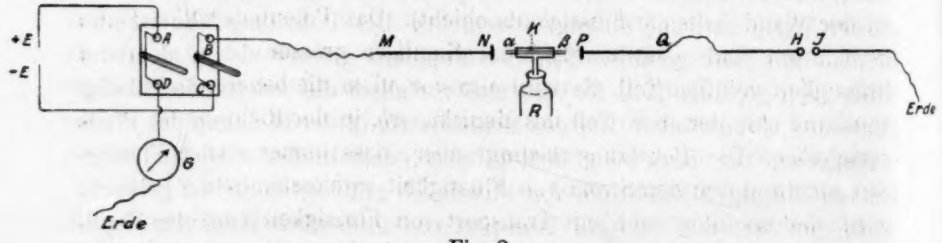


Fig. 2.

Das Galvanometer war ein gutes, fast aperiodisch arbeitendes nach Wiedemann, gebaut von Edelmann. Da die Rollen hoch isoliert waren, so bedurfte es keiner besondern Vorsicht beim Öffnen und Schliessen des Stroms. Die benutzte Empfindlichkeit war (bei 2 m Skalenabstand) 1 Skalenteil $= 2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Amp.

[1]) Bezüglich näherer Angaben siehe die Dissertation von G. v. Elissafoff.
[2]) Geliefert von Alfred Wehrsen, Berlin.
[3]) Siehe Anm. 1.

Die Elektrode MN bestand aus einem 3 mm starken, 25 cm langen Kupferdraht, der an seinem Ende eine 3 mm dicke Kupferscheibe von 1 cm Durchmesser trug. Der Draht stak in einem dicken Hartgummirohr, das zwischen zwei Ebonitplatten eingeschraubt wurde. Dies System, das von einer in vertikaler Richtung verstellbaren Hartgummisäule getragen wurde, war auf einem kleinen Holzschlitten befestigt; letzterer konnte längs einer 40 mm langen Skala mit Hilfe einer Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit bis 0·05 mm in horizontaler Richtung verstellt werden. Die andere Elektrode PQ war in nur wenig abweichender Weise konstruiert und isoliert.

Das Gestell R bestand aus einem 8 cm langen, 1·2 cm breiten Hartgummiblock mit einer eingeschnittenen Rinne; es war mittels eines Ebonitstabes in ein mit Paraffin gefülltes Fläschchen eingesetzt, das fest auf einem verstellbaren Tischchen stand.

Auch sonst war möglichst für gute Isolation gesorgt. Alle Verbindungsdrähte waren 3 mm stark und mit Druckschlauch isoliert. Sämtliche Apparate im Stromkreis B bis J standen auf zwei Platten; die eine war aus Paraffin, die andere aus Glas, das mit einem Gemisch von Schellack und Paraffin übergossen war. Der Kommutator $ABCD$ war aus einer dicken Ebonitplatte hergestellt, die auf einem Paraffinblock lag.

Die zu den quantitativen Versuchen benutzten Kapillaren hatten ovalen Querschnitt. Die Vorversuche hatten ergeben, dass in diesen die Überführung regelmässiger ist als in solchen mit rundem Querschnitt. Sie waren bis in die Mitte in Zentimeter geteilt.

Die Versuche nahmen folgenden Gang. Die Kapillare wurde einige Zeit mit Reinigungsflüssigkeit (Bichromat + Schwefelsäure) gefüllt gehalten, dann 10—15 mal mit heissem Wasser ausgespült. (Gefüllt wurde sie durch kapillare Wirkung beim Eintauchen, geleert durch Ausblasen mittels eines Gummiballs; zwischen Ball und Kapillare war ein mit reiner Watte gefülltes Rohr eingeschaltet.) Nach dem Behandeln mit heissem Wasser wurde die Kapillare noch 10—12 mal mit Leitfähigkeitswasser (abgekürzt: Lfw.) ausgespült und dann in einem mit Lfw. gefüllten Becherglas aufbewahrt.

Eine solche gründliche Reinigung musste immer wieder von Zeit zu Zeit angewendet werden und reichte je nach den Umständen für 4—6 Versuchsreihen. Sie musste dann sofort wieder vorgenommen werden, wenn die betreffende Kapillare keinen regelmässigen Verlauf der Überführung mehr zeigte, d. h. wenn die Tropfenbildung nicht mehr glatt am α-Ende der Kapillare auftrat.

Vor jeder Versuchsreihe wurde die vorbehandelte Kapillare 3—5 mal mit heissem Lfw. ausgespült, dann 5—8 mal mit kaltem. Dabei wurde stets das Rohr mit den Fingern an dem geteilten Ende angefasst, damit nicht die mit der Haut in Berührung gewesene Oberfläche in die reine Flüssigkeit wieder eintauchte. Nach jedem Eintauchen wurde die Kapillare mit jedesmal neuen Stückchen Filtrierpapier von aussen abgewischt, mit dem geteilten Ende in das Gummirohr des oben erwähnten Gummiballs eingesteckt und ausgeblasen. Nach dem Ausspülen wurde die Kapillare mit Filtrierpapier abgewischt und das Niveau des Wassers durch Absaugen mittels Filtrierpapier auf den Skalenteil 6 gebracht; es befand sich also eine 60 mm lange Flüssigkeitssäule in dem Röhrchen.

Diese wurde vom ungeteilten Ende der Kapillare zum geteilten Ende hinüberbewegt (Moment Z) und rasch in die Rinne des Gestells R hineingelegt derart, dass

ein bestimmter Strich auf dem Rohr mit einem Strich in der Rinne zusammenfiel; beim schnellen Arbeiten konnte dies mit einer Genauigkeit von $^1/_5$ mm geschehen. Die Flüssigkeit befand sich also auf der der Elektrode PQ zugekehrten Seite der Kapillare. Der Abstand der Kapillare von den Elektrodenplatten betrug beiderseits 2 mm.

Während dieser Vorbereitungen hatte man den Strom auf die gewünschte Stärke gebracht, und die Maschine lief kurzgeschlossen. 20 Sek. nach dem Moment Z wurde der Strom durch die Kapillare gelassen. Unmittelbar nach dem Stromöffnen verschiebt sich die ganze Flüssigkeitssäule 2—5 mm vorwärts (manchmal noch mehr; offenbar elektrostatischer Effekt), und einige Sekunden später bildet sich an dem der Elektrode MN zugekehrten α-Ende der Kapillare ein Tropfen, der sich allmählich in demselben Tempo vergrössert, in dem die am hintern Ende zurückgebliebene Wassersäule sich verkleinert.

Nachdem die für den Versuch bestimmte Zeit (z. B. 20 Sek.) verstrichen war, wurde der Strom durch Kurzschliessen der Maschine abgestellt, die Kapillare aus der Rinne genommen und mit dem geteilten Ende nach unten 10 Sek. lang in vertikaler Lage gehalten. Im Laufe derselben vergrössert sich die zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge um etwa 3—5 mm auf Kosten derjenigen Flüssigkeit, die sich an den Wänden der Kapillaren sozusagen unterwegs befand. Nach diesen 10 Sek. wurde die übergeführte Flüssigkeitsmenge als Differenz der ursprünglich vorhandenen und der zurückgebliebenen ermittelt. Die Ablesung war bis auf 1—2 mm genau.

In dieser Weise wurde der Versuch mehrfach mit Lfw. wiederholt bei peinlichstem Innehalten aller Vorsichtsmassregeln (Sauberkeit, genügende Entfernung des Beobachters selbst von der Funkenstrecke, in der die Kapillare liegt, Konstanz des Stroms usw.). War eine genügende Übereinstimmung der Einzelwerte erzielt, so wurde die Kapillare 8—10mal mit der zu untersuchenden Lösung ausgespült und die Überführung unter genau den gleichen Bedingungen gemessen. Im allgemeinen fand man dabei eine Verminderung der Überführung. Die erste Konzentration in jeder Versuchsreihe gab sofort Aufschluss über die Stärke dieser Wirkung, und je nach derselben wurde die nächste Konzentration gewählt.

Nachdem eine hinreichende Zahl der Konzentrationen des betreffenden Elektrolyten untersucht worden waren, wurde die Kapillare mehrmals mit Lfw. ausgespült und zur Kontrolle der Wasserwert von neuem ermittelt. In manchen Fällen wurde eine solche Kontrolle in der Mitte einer Versuchsreihe vorgenommen. Der Wasserwert war sehr verschieden leicht zu reproduzieren: bei manchen Lösungen genügte mehrfaches Ausspülen, bei andern half erst Waschen mit heissem Lfw., ja mit Reinigungsflüssigkeit. Hierauf wird später noch etwas näher eingegangen.

Übrigens wurde nicht immer angestrebt, genau den ursprünglichen Wert für das Lfw. wieder zu erhalten; in vielen Fällen war es nur wichtig, sich zu überzeugen, dass eine starke Verminderung der Überführung nicht auf irgend welche Störungen zurückzuführen war.

Als Vergleichsflüssigkeit diente stets Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum; seine Leitfähigkeit erwies sich bei zwei zu verschiedenen Zeiten vorgenommenen Messungen als praktisch konstant ($\varkappa = 2 \cdot 10^{-6}$).

Alle Lösungen waren natürlich auch mit diesem Lfw. bereitet. Die grossen Verdünnungen, die nötig waren, wurden folgendermassen erreicht: zunächst wurde eine 0·1-molare Lösung bereitet, davon wurde 1 ccm auf 100 verdünnt; und von

dieser 0·001-molaren Lösung wurde zu 250 ccm Wasser eine gewünschte Zahl von Kubikzentimetern mit der Pipette zugegeben. Die Konzentrationen waren auf etwa 5—6% genau definiert. Eine grössere Genauigkeit anzustreben, war nicht ratsam: einmal war es wichtiger, die zu einer Versuchsreihe gehörenden Versuche möglichst rasch nacheinander auszuführen; dann aber ist der Fehler in der Messung der übergeführten Menge grösser, wie später noch erörtert werden wird.

Die Zeit wurde mit einer guten Stoppuhr auf $^1/_3$ Sek. genau abgelesen.

Was die elektrischen Versuchsbedingungen anbetrifft, so wäre es am besten gewesen, man hätte auf Konstanz des Spannungsabfalls in der Funkenstrecke $N—P$ gearbeitet. Dies wäre aber experimentell kaum möglich gewesen. Ich begnügte mich damit, die Konstanz der Bedingungen in der Weise einzustellen und zu prüfen, dass ich die Stromstärke auf der Strecke $D—G$-Erde konstant hielt. Auch in den verschiedenen Versuchsreihen wurde die Stromstärke möglichst gleich gross genommen. Man kann die Maschine vollkommen hinreichend dadurch regulieren, dass man einige oder gleichzeitig alle Saugspitzen verschiebt, den Querkonduktor verstellt oder auch den vordern Konduktor etwas dreht. Eigentlich sollte man statt „regulieren" abschwächen sagen; denn die volle Leistung der Maschine ist durch äussere Umstände gegeben; grösser lässt sich bei gegebener Rotationsgeschwindigkeit die Stromstärke nicht machen, man kann sie aber verkleinern durch weiteres Ausziehen der Saugspitzen und die andern oben erwähnten Kunstgriffe. Man fing z. B. den Versuch bei halbausgezogenen Spitzen und Bürsten (am hintern Querkonduktor) an, damit man, falls der Strom aus irgend welchem Grunde zu- oder abnahm, ihn nach oben wie nach unten einregulieren konnte. Es war aber nur selten nötig, die Konduktoren innerhalb einer Versuchsreihe grob zu verstellen.

Die Spannung, mit der gearbeitet wurde, war natürlich von Tag zu Tag verschieden, was ja von vornherein anzunehmen ist und sich in der Tatsache äussert, dass eine und dieselbe Kapillare unter genau den gleichen Versuchsbedingungen und derselben Stromstärke an verschiedenen Tagen verschiedene Wasserwerte gab; die Unterschiede betragen bis zu 100%. Da es aber für die vorliegende Untersuchung nur darauf ankam, relative Überführungswerte (dem Lfw. gegenüber) zu ermitteln, so war es nicht nötig, genaue Potentialmessungen vorzunehmen.

Ebenso lag es vorläufig ausserhalb der gestellten Probleme, die durchgegangene Elektrizitätsmenge (etwa mit Hilfe von Kapazität und Funkenzahl) zu messen und beispielsweise ihre Abhängigkeit von der übergeführten Flüssigkeitsmenge, der Zusammensetzung der Lösung usw. festzustellen. Doch mag darüber folgendes bemerkt werden: die am Funkenmikrometer übergegangene Funkenzahl pro Sekunde änderte sich stark im Laufe eines Versuchs und war eng mit dem Transport der Flüssigkeit verknüpft. Fast immer wurde beobachtet, dass während des Transports der Funkenübergang lebhaft war, und die Stromstärke sich vergrösserte (das Galvanometer war bei diesen Versuchen zwischen dem Funkenmikrometer HJ und der Erde eingeschaltet). War aber die Flüssigkeit an das vordere α-Ende der Kapillare übergeführt, so hörte der Funkenübergang fast vollständig auf, und die Stromstärke sank auf den Wert, den sie hatte, wenn eine leere oder keine Kapillare in der Funkenstrecke sich befand. Dies deutet darauf hin, dass die Leitfähigkeit der Flüssigkeit für die Höhe der Stromstärke und den Elektrizitätsdurchgang nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein kann.

Versuchsergebnisse.

Wie aus dem Vorangehenden erhellt, ist es nicht leicht, reproduzierbare Werte zu erhalten. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Begriff davon, wie weit dies erreicht wurde, und wie ausserordentlich gross die Wirkung kleiner Stoffmengen war, so dass die Abweichungen durchaus verständlich werden.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Übergeführte Flüssigkeitsmenge in mm		Bemerkungen Glaskapillare VI
Lfw.	37	?	Versuchsdauer $z = 20''$
„	52		Stromstärke $i = 18 - 19$ Skalenteile
„	50		
„	52	52	
„	56		
„	50		
$Ce(NO_3)_3 + 6\,H_2O$ 22.10^{-6}-molar	20		
„	15	17	
„	16		
„	15		
$Ce(NO_3)_3 + 6\,H_2O$ 110.10^{-6}-molar	5		
„	8	6	
„	5		
„	4		
$Ce(NO_3)_3 + 6\,H_2O$ 220.10^{-6}-molar	3	3	
„	2		
Lfw.	40		Viermal ausgespült

Es genügt also eine Konzentration von 0·000022 Mol = 10 mg $Ce(NO_3)_3 + 6\,H_2O$ im Liter, um die übergeführte Flüssigkeitsmenge auf ein Drittel zu verkleinern; in den 0·0024 ccm Flüssigkeit, die die Kapillare enthielt, waren also nur 0·000024 mg vorhanden.

Die Abweichungen vom Mittelwert betrugen meist 10—20%, oft auch 50—100%. Dies verliert aber an Bedeutung, wenn man bedenkt, dass die Unterschiede bei verschiedenen Konzentrationen eines Elektrolyten, bzw. bei verschiedenen Elektrolyten von ganz anderer Grössenordnung sind. Die Sicherheit der Versuche wurde durch folgende, zum Teil schon früher erwähnte Massnahmen erhöht: die Zahl der einzelnen Beobachtungen wurde möglichst vermehrt, und es wurde immer wieder der Wasserwert bestimmt; diese Kontrollversuche sind in den nachfolgenden Tabellen nicht alle mit angeführt.

Die Grösse, die zum Vergleich benutzt wurde, war die innerhalb einer bestimmten Zeit übergeführte Flüssigkeitsmenge v. Welche Be-

deutung hat diese Grösse? Nach der Helmholtzschen Theorie, in der modifizierten Form, wie sie Perrin[1]) entwickelt hat, gilt die Gleichung:

$$v = \frac{q \,.\, \varepsilon \,.\, H \,.\, D}{4\pi \,.\, \eta} \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{qeH\delta}{\eta},$$

hier ist q der Querschnitt der Kapillaren, ε die Potentialdifferenz an der festen Kapillarenwand gegen die Flüssigkeit, e die Ladung der Flächeneinheit der Wand, H das äussere Potentialgefälle, D die Dielektrizitätskonstante, π der halbe Umfang des Einheitskreises, η der Koeffizient der innern Reibung der Flüssigkeit, δ der Abstand der beweglichen Seite der Doppelschicht von der Wand.

Der Querschnitt q war natürlich in einer Versuchsreihe konstant. Für das Potentialgefälle H gilt folgendes: Es ist $H = \frac{i \,.\, w}{l}$, wo i die Stromstärke, w der Widerstand zwischen den Elektroden und l ihr Abstand bedeutet. Die Stromstärke i war praktisch konstant, l streng konstant, w ändert sich insofern, als die Elektrolytlösungen verschiedene Leitfähigkeit hatten. Die Konzentration vieler untersuchter Elektrolytlösungen ist aber so klein, dass bei Annahme völliger Dissociation die spezifische Leitfähigkeit des Wassers nicht sehr stark erhöht wird. Ferner ist wohl der Teil des Widerstandes, der auf die Flüssigkeitsstrecke fällt, gegen den auf die Luftstrecke fallenden zu vernachlässigen, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass nach dem, was oben S. 387 auseinandergesetzt wurde, es wahrscheinlich auf das Potentialgefälle in der Nähe des Flüssigkeitsmeniskus ankommt. Es ist also auch w wenig variabel, und demgemäss H praktisch konstant.

Die Zähigkeit des Wassers wird sicher nicht durch so kleine Elektrolytzusätze merklich verändert, und ebensowenig weiss man etwas darüber, ob die Dielektrizitätskonstante durch sie wesentlich beeinflusst wird. Also auch η und D praktisch konstant. Ebenso wird man in erster Annäherung δ als konstant annehmen können.

Es ergibt sich somit: v ist proportional ε, bzw. proportional e,

$$v = A\varepsilon, \quad \text{bzw.} \quad v = Be,$$

[1]) Loc. cit. S. 385. Perrin hat im Gegensatz zu Helmholtz die Dielektrizitätskonstante eingeführt. Nach Helmholtz' Auffassung haben die beiden Flächen der elektrischen Doppelschicht streng molekularen Abstand; nach Perrin nicht, hier lagern sich noch Moleküle der Flüssigkeit dazwischen, so dass man die elektrostatische Wirkung in einem andern Medium vor sich hat und die Dielektrizitätskonstante berücksichtigen muss. Die letztere Auffassung dürfte nach dem, was man von dieser Doppelschicht weiss (siehe Freundlich, Kapillarchemie S. 248), zweckmässiger sein.

d. h. die übergeführte Flüssigkeitsmenge ist ein Mass für die an der Grenzschicht herrschende Potentialdifferenz, bzw. für die Ladung der Flächeneinheit der Wand. Nun wurde schon mehrfach hervorgehoben, dass weitaus die meisten Elektrolyte das v verkleinern. Es ist deshalb charakteristischer, wenn man die Werte von Δv vergleicht, d. h. die Abnahme der übergeführten Mengen. Diese sind ein Mass für die durch den Elektrolyten hervorgerufene Änderung der Potentiale ε.

Die Kurven der Fig. 3, deren Abszissenachse die Konzentrationen, deren Ordinaten den Wert von v darstellen, lehren unzweideutig, worauf mich Prof. Freundlich aufmerksam machte, dass wenigstens bei kleinen Konzentrationen Δv logarithmisch von der Konzentration abhängt. Dies

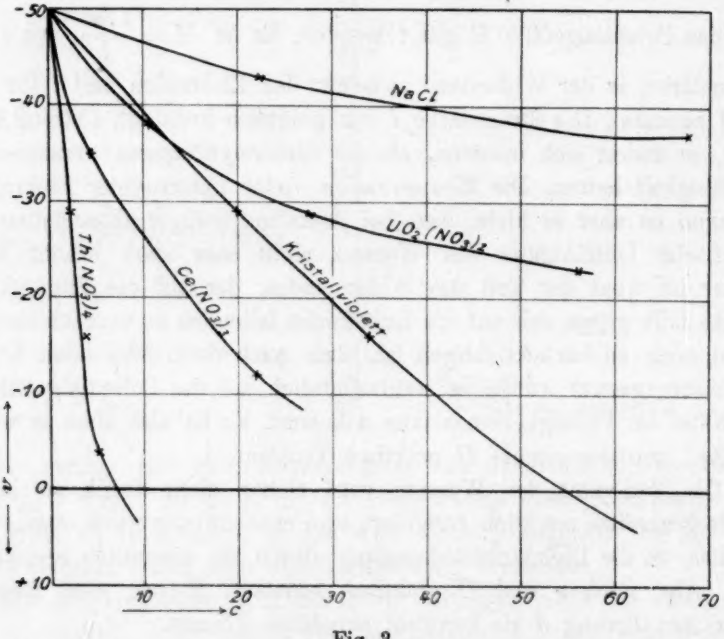


Fig. 3.

ist ja durchaus wahrscheinlich und schon mehrfach ausgesprochen worden. Eine Gleichung:

$$\Delta v = k \ln c + \gamma,$$

wo c die Konzentration der Elektrolytlösung, k und γ Konstanten sind, genügt in weitem Umfang den Beobachtungen.

Die nachstehenden Tabellen enthalten folgende Grössen: c ausgedrückt in Mikromolen (= Milliontel Molen) im Liter, v das übergeführte Flüssigkeitsvolumen in mm (Länge der Flüssigkeitssäule) für den jeweils

gewählten (siehe weiter unten) und unter der Rubrik „Bemerkungen" mitgeteilten Zeitraum, Δv beob. ist der beobachtete, Δv ber. der nach der obenstehenden Formel berechnete Wert. Die Konstanten k und γ wurden folgendermassen gefunden: trägt man die Werte von Δv als Ordinaten, die von $\ln c$ als Abszissen auf, so erhält man Punkte, die praktisch auf einer Geraden liegen; der Tangens der Neigungswinkel ist gleich k; γ lässt sich als Abschnitt auf der Ordinatenachse finden, bequemer aber dadurch, dass man Δv, c und k in die Gleichung einsetzt, nach γ auflöst und dann den Mittelwert nimmt.

Es wurden im allgemeinen die Versuche nicht berücksichtigt, bei denen das Δv nur 10% des Werts v für reines Wasser ausmacht; ebenso jene, bei denen die Überführung nur wenig von Null verschieden war.

Wollte man absolute Werte erzielen, so müsste man die in der Zeiteinheit übergeführte Flüssigkeitsmenge vergleichen; man bekäme dann in verschiedenen Versuchsreihen auch verschiedene Werte des v für Lfw., denn wie oben erwähnt, war das Potential der Maschine wohl für eine Versuchsreihe praktisch konstant, nicht aber für an verschiedenen Tagen angestellte Versuche. Es schien deshalb bequemer, etwas anders zu verfahren; es wurde die Versuchsdauer so gewählt, dass die übergeführte Menge v (richtiger: die Länge der übergeführten Flüssigkeitssäule) für Lfw. nahezu gleich 50 mm war. Um leichter vergleichen zu können, wurde der Wert genau gleich 50 gesetzt, und die andern Werte von v entsprechend korrigiert. Wie schon oben erwähnt wurde, und aus den nachfolgenden Tabellen hervorgeht, sind Differenzen in der gewählten Versuchsdauer bis 100% vorhanden; der maximale Wert des Potentials der Maschine nahm also unter Umständen bis auf die Hälfte ab.

Es folgen die Ergebnisse der Versuche in Kapillaren aus Glas, dann jene in Kapillaren aus Quarz.

I. Versuche in Glaskapillaren.

Die Glaskapillaren waren alle sechs aus einer Stange geschnitten und 12 cm lang, mit Ausnahme des 15 cm langen Rohres „Rohr 15". Die Querschnitte der elliptischen Öffnung waren $2a = 0{\cdot}05$ cm, $2b = 0{\cdot}01$ cm. Das Glas war Jenaer 59^{III}, wie es zur Herstellung von Kapillarelektrometern verwendet wird.

Die Flüssigkeit wurde stets, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, zum negativen Pol übergeführt, es ist deshalb das Minuszeichen vor dem v weggelassen, während es in den Fig. 3 und 4 beibehalten ist.

Tabelle 2.

NaCl (Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein).

$k = 6{\cdot}77$. $\gamma = -12{\cdot}7$.

c (Mikromol i. L.)	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr VI
7·5	51	—	—	Versuchsdauer $z = 18''$
22·5	43	7	8	Stromstärke $i = 18$ Skt.
68·0	37	13	16	
136	31	19	21	
225	26	24	24	
2240	8	42	40	
4500	5	45	45	
9000	2	—	—	

Eine andere Versuchsreihe mit einem Laboratoriumspräparat stimmte gut mit dieser überein.

Tabelle 3.

$\frac{K_2SO_4}{2}$ (Laboratoriumspräparat).

$k = 5{\cdot}21$. $\gamma = -4{\cdot}2$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr VI
22	41	9	12	$z = 20''$
67	36	14	18	$i = 18$ Skt.
134	27	23	21	
224	26	24	24	
470	23	27	28	
800	21	29	31	
4000	8	42	40	Die ganze Flüssigkeitssäule wurde zum — Pol hinübergezogen [1]
7900	5	45	43	
100000	0	—	—	
0	54—55	—	—	Dreimal ausgespült

Eine zweite Versuchsreihe stimmte gut mit dieser überein. Bei beiden Salzen genügte mehrfaches Ausspülen, um den Wasserwert zu erzielen.

[1]) Bei konzentrierten Lösungen wurde oft beobachtet, dass keine Tropfenbildung eintrat, wohl aber wurde die ganze Flüssigkeitssäule zu dem einen Pol hingezogen. Ob es sich um eine elektrostatische Wirkung handelte oder um eine langsame Elektroendosmose, wurde nicht unterschieden. Versuche dieser Art wurden im allgemeinen bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.

$AgNO_3$ (Merck).

$k = 5{\cdot}53$. $\gamma = +3{\cdot}7$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr IV
4	42	8	11	$z = 10''$
7	35	15	14	$i = 18$ Skt.
10	32	18	16	
20	29	21	20	
50	27	23	25	
1000	9	41	42	
40000	0	—	—	

Der Einfluss war grösser, das Auswaschen schwieriger.

Tabelle 5.

Kristallviolett (zweimal aus Wasser umkristallisiert).

$k = 19{\cdot}97$. $\gamma = -38{\cdot}2$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr I
5	50	—	—	$z = 15''$
10	42	8	8	$i = 18$ Skt.
20	29	21	21	
34	16	34	34	
80	zum + Pol	—	—	
150	zum + Pol	—	—	
220	zum + Pol	—	—	

Diese Versuchsreihe ist in vieler Hinsicht bemerkenswert. Zunächst durch die Stärke der Effekte. Dann dass hier bei relativ kleinen Konzentrationen die Wand der Kapillare umgeladen wird, man erhält eine Überführung, wenn man die Elektrode *MN* zum positiven Pol macht, während dies bei den bisher besprochenen Salzen auch in einer hundert- ja tausendmal grössern Konzentration nicht eintritt.

Diese Überführung zum positiven Pol war in mancher Hinsicht von der gewöhnlichen verschieden. Man erhielt erst Tropfenbildung, wenn die Kapillare herausgenommen und umgekehrt worden war, obwohl die ursprüngliche Flüssigkeitssäule um 10—15 mm abgenommen hatte. Die übergeführte Flüssigkeit hatte sich also an der Wand angesammelt, die Tropfenbildung war aber aus irgendwelchen Gründen erschwert.

Die zum positiven Pol übergeführte Flüssigkeit war ferner viel heller gefärbt als die ursprüngliche. Dies dürfte sicher auf Elektrolyse zu schieben sein. Abgesehen von besondern Versuchen, die bewiesen, dass unter den Versuchsbedingungen mit einem derartigen Betrag derselben zu rechnen sei, zeigt sich z. B. bei einer Ee. von $KMnO_4$-Lösung eine Entfärbung des zum negativen Pol übergeführten Tropfens.

Beim Kristallviolett trat ferner eine andere Erscheinung auffallend hervor, die auch sonst beobachtet wurde; bei der ersten sehr kleinen Konzentration — unter 10 Mikromol i. L. — schien die zum negativen Pol übergeführte Flüssigkeitsmenge grösser zu sein als beim Lfw. Da es sich nur um Unterschiede bis zu 10% handelt, ist es nicht sicher, wie weit dies Ergebnis reell ist. Immerhin war auffallend, dass als abwechselnd mit einer verdünnten Kristallviolettlösung und Lfw. die Ee. verfolgt wurde, die Werte für Lfw. stets niedriger lagen.

Tabelle 6.

Neufuchsin.

$k = 44{\cdot}29.\quad \gamma = -139.$

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr VI
28·5	39	11	11	$z = 20''$
43	20	30	30	$i =$ 17 bis 18 Skt.
57	9	41	41	
75	4	—	—	

Starke Effekte wie bei Kristallviolett. Die Versuchsreihe wurde früher ausgeführt wie die mit letzterm Farbstoff, und es wurde versäumt, auf Ee. zum positiven Pol zu prüfen; sie war wahrscheinlich vorhanden. Die Kapillare musste mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, um den Wasserwert zu reproduzieren.

Tabelle 7.

Morphinchlorid (Merck).

$k = 11{\cdot}25.\quad \gamma = -19{\cdot}2.$

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr IV
4·6	51	—	—	$z = 10''$
11·4	42	8	8	$i =$ 18 Skt.
18·2	36	14	13	
29·5	32	18	19	
45·5	28	22	24	
80	19	31	30	

Auch starker Effekt.

Tabelle 8.

$BaCl_2$ (Laboratoriumspräparat).

$k = 14{\cdot}8.\quad \gamma = -15{\cdot}5.$

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr VI
1·1	49	1	—	$z = 15''$
2·2	47	3	—	$i =$ 18 Skt.
4·4	46	4	—	
6	41	9	11	
22	28	22	20	
110	15	35	30	
0	50	—	—	Mehrmals mit heissem Lfw. ausgespült.

Eine zweite Versuchsreihe stimmte gleichfalls befriedigend überein. Die Wirkung ist hier bei einem Salz mit zweiwertigem Kation sehr viel stärker als bei denen mit anorganischem, einwertigem Kation.

Tabelle 9.

$UO_2(NO_3)_2$ (Merck).

$k = 8{\cdot}6$. $\gamma = -5{\cdot}5$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr IV
3·5	52	—	—	$z = 15''$
7	45	5	11	$i = 18$ Skt.
10·5	38	12	14	
14	36	14	17	
21	36	14 (?)	20	
28	29	21	23	
56	23	27	29	
112	14	36	35	
140	13	37	37	
238	5	45	41	
350	ca. 4	—	—	
900	ca. 2	—	—	
ca. 1260	Keine Überführung zum + Pol	—	—	
0	51	—	—	
7	38	12	11	
14	32	18	17	
0	49	—	—	

Eine vollständige Versuchsreihe mit Kontrollversuchen. Auch eine zweite gab im wesentlichen das gleiche Resultat. Die Wirkung war der des $BaCl_2$ etwa gleich.

Tabelle 10.

$HgCl_2$.

$k = 14{\cdot}5$. $\gamma = +11{\cdot}95$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	
2	28	22	22	
4	18	32	32	
6	12	38	38	
10	9	41	(45)	
30	11 (?)	39 (?)	—	

Die Versuchsreihe war nicht mit ganz der gleichen Sorgfalt gewonnen wie die übrigen und wurde aus äussern Gründen nicht nochmal kontrolliert; es dürfte aber sicher sein, dass der Effekt sehr stark ist.

Tabelle 11.

$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$ (Kahlbaum).

$k = 26{\cdot}57$; $\gamma = -15{\cdot}1$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr VI
3	39	11	14	$z = 15''$
6	14	36	33	$i = 18$ Skt.
9	6	44	44	
12	3	—	—	
18	3	—	—	
40	1	—	—	
100	0	—	—	

Noch viel stärkerer Effekt als bei den zweiwertigen; trotzdem keine Überführung zum positiven Pol.

Tabelle 12.

$Ce(NO_3)_3$ (Drossbach).

$k = 9{\cdot}97$; $\gamma = 0{\cdot}7$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr I
1·1	48	—	—	$z = 15''$
2·2	45	5	9	$i = 18$ Skt.
4·4	35	15	16	
6	21	29 (?)[1]	18 (26)	
22	12	38	32	
110	5	45	48	
440	2	—	—	

Noch drei weitere Versuchsreihen stimmten mit dieser gut überein. Auch hier keine Überführung zum + Pol trotz der starken Wirkung.

Tabelle 13.

$Th(NO_3)_4$ (Kahlbaum).

$k = 28{\cdot}22$; $\gamma = -2{\cdot}9$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr IV
0·66	46	—	—	$z = 10''$
1·3	44	6	5	$i = 18$ Skt.
2·6	29	21	24	
4	16	34	36	
5·3	4	46	45	
6·6	3	—	—	
10	zum + Pol	—	—	
0	zum — Pol	—	—	Beim Ausspülen
	2...4...15...30			mit heissem Wasser

[1]) Es liess sich sehr wahrscheinlich machen, dass in diesem Versuch statt der

Ungeheuer starke Wirkung: eine Konzentration von $\frac{3}{1000000}$ Mol i. L. = 1·7 mg $Th(NO_3)_4 + 4\,H_2O$ i. L. genügt, um die Überführung auf die Hälfte herabzusetzen; in den 0·0024 ccm Flüssigkeit, die in der Kapillaren enthalten waren, befanden sich also bloss etwa $\frac{4}{1000000}$ mg. Hier auch Überführung zum positiven Pol. Es ist kein Wunder, dass bei diesem ausserordentlichen Einfluss erst zweimaliges Behandeln der Kapillare mit normaler Salpetersäure und darauffolgendes Ausspülen mit Lfw. den alten Wasserwert herstellte.

Tabelle 14.

HNO_3 (Titrierlösung von Kahlbaum).

$k = 9{\cdot}22$; $\gamma = -8{\cdot}7$.

c	v	Δv (beob).	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr „15“
8	45	—	—	$z = 20''$
20	29	21	20	$i = 15$ Skt.
34	26	24	24	
60	21	29	30	
100	16	34	34	

Die Salpetersäure gab einen Effekt, der stärker war als der der einwertigen Leichtmetalle, aber lange nicht so gross wie etwa die hochwertigen Kationen oder die Kationen der organischen Basen und Schwermetalle. Keine Umladung. Ein halbquantitativer Versuch mit HCl führte zu dem gleichen Ergebnis.

Tabelle 15.

$NaOH$ (Titrierlösung von Kahlbaum).

c	v	Δv	Bemerkungen
0	50	—	Rohr „15“
20	45	− 5	$z = 20''$
60	53	+ 3	$i = 14$—15 Skt.
100	46	− 4	
200	31	−19	
0	47	—	
460	20	−30	

Also bei einem Alkali keine deutliche Erniedrigung in diesen Konzentrationen; erst bei grössern scheint eine vorhanden zu sein.

Ganz am Anfang der Versuche wurde eine Reihe mit KOH in gewöhnlichem destillierten Wasser ausgeführt. Es stellte sich später

beabsichtigten Konzentration 6 eine Konzentration 12 genommen war; auf diese bezieht sich die eingeklammerte Zahl (26).

heraus, dass das destillierte Wasser einen etwa 50% kleinern Wert der Ee. zeigt als Lfw. Dies ist nicht so unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass Säuren, zweiwertige und organische Kationen eine solche Erniedrigung in Konzentrationen von 0·02 bis 0·03 Millimol i. L. hervorrufen. Um welche Ionen es sich bei dem schlecht definierten destillierten Wasser eines Laboratoriums handelt, wurde nicht weiter geprüft. Die erwähnte Versuchsreihe ist deshalb nicht so eindeutig, immerhin aber der Erwähnung wert.

Tabelle 16.

KOH in destilliertem Wasser.

c	v	Δv
0 (destill. Wasser)	23	—
18	24	+1
22	23	0
30	26	+3
60	27	+4

Tabelle 17.

Kaliumbenzoat (Merck).

$k = 8{\cdot}08$; $\gamma = -2{\cdot}3$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr VI
3·8	41	9	9	$z = 15''$
9·5	34	16	16	$i = 18$ Skt.
19	27	23	22	
38	25	25	28	
95	19	31	30	

Eine zweite Versuchsreihe stimmte mit dieser gut überein. Man hat also auch hier bei einem organischen Anion einen starken Effekt.

Tabelle 18.

Eosinnatrium.

$k = 6{\cdot}78$; $\gamma = -4{\cdot}5$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	Rohr VI
8·8	44	6	9	$z = 15''$
17·6	36	14	15	$i = 18$ Skt.
44	26	24	21	
75	23	27	25	
132	22	28	29	

Ähnliche Wirkung wie beim Kaliumbenzoat.

Fig. 3 gibt, wie schon oben erwähnt wurde, eine Auswahl der beobachteten Reihen.

II. Versuche in einer Quarzkapillare.

Die Quarzkapillare war von der Firma W. C. Heraeus-Hanau geliefert, vollständig durchsichtig, von elliptischem, aber etwas grösserm Querschnitt als die Glaskapillaren: $2a = 0{\cdot}12$ cm, $2b = 0{\cdot}07$ cm. Das Rohr war 15 cm lang. Es musste erst sehr sorgfältig mit Reinigungsflüssigkeit behandelt werden, bis es regelmässige Werte gab. Sonst verlief die Ee. ganz so wie in Glaskapillaren, nur etwas langsamer. Das Rohr war in einer Länge von 75 mm mit Flüssigkeit gefüllt. Im allgemeinen wurde die Versuchsdauer so gewählt, dass 60 bis 70 mm übergeführt wurden. Des Vergleichs wegen ist der Wert v für Lfw. wieder gleich 50 gesetzt und alles entsprechend umgerechnet worden.

Tabelle 19.

KNO_3 (Kahlbaum pro analysi).

$k = 11{\cdot}1$; $\gamma = -29{\cdot}5$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	$z = 30''$
8	48	—	—	$i = 19$ Skt.
28	43	7	7	
68	33	17	17	
120	28	22	24	
390	10	40	37	

Schwacher Effekt; Ausspülen mit heissem Lfw. genügt, um den Wasserwert wieder herzustellen.

Tabelle 20.

$CaCl_2$ (Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein).

$k = 8{\cdot}16$; $\gamma = +1{\cdot}82$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	$z = 30''$
1·6	43	7	6	$i = 18$—19 Skt.
4·3	28	[22] ?	14	
8·1	32	18	19	
13·5	28	22	23	
29·5	20	30	29	
82	19	[31]	38	
620	3	—	—	

Bei einem zweiwertigen Kation wieder viel stärkerer Effekt. Die eingeklammerten Zahlen wurden bei der Berechnung nicht mit berücksichtigt.

Tabelle 21.

$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$ (Kahlbaum).

$k = 12{\cdot}85$; $\gamma = 43{\cdot}5$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	50	—	—	$z = 20''$
0·52	17	33	35	$i = 19$—21 Skt.
1·1	4	46	45	
1·6	0	[50]	[50]	

Noch viel stärkere Wirkung als bei dem gleichen Falle in der Glaskapillare. Man findet keine Umladung bei grössern Konzentrationen.

Tabelle 22.

$Th(NO_3)_4$ (Kahlbaum).

$k = 15{\cdot}24$; $\gamma = 43$.

c	v	Δv (beob.)	Δv (ber.)	Bemerkungen
0	— 50	—	—	$z = 20''$
0·36	— 27	23	25	$i = 19-20$ Skt.
1·0	— 2	48	47	
1·9	0	50	53	
3·8	+ 12	62	63	
	zum + Pol			

Dies war mit dem vorangehenden Fall des $Al_2(SO_4)_3$ die stärkste Wirkung, die überhaupt beobachtet wurde. Eine Konzentration von $^{0{\cdot}4}/_{1000\,000}$ Mol i. L. $= 0{\cdot}2$ mg $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ i. L. genügt, um die Überführung auf die Hälfte herabzusetzen; in 0·0024 ccm der Flüssigkeit[1]) sind also $^{0{\cdot}5}/_{1000\,000}$ mg enthalten. Betrachtet man eine Erniedrigung der übergeführten Flüssigkeitsmenge um 15% als ersten merkbaren Effekt, so ist dazu eine Menge von $^{0{\cdot}1}/_{1000\,000}$ mg $= 10 . 10^{-11}$ g nötig. Das sind Mengen von der Grössenordnung, wie sie bei den stärksten katalytischen Wirkungen gefunden wurden; so beobachtete Titoff[2]) bei etwa $7 . 10^{-11}$ g Kupferion eine Beschleunigung der Oxydation der schwefligen Säure. Auch hier Überführung zum positiven Pol, die sich glatt an die Überführung zum negativen Pol anschliesst. Die positive Ladung haftet so fest, dass erst nach wiederholtem Behandeln mit Salpetersäure der richtige Sinn der Überführung mit Lfw. eintritt.

[1]) Die Versuche wurden ja wegen der grössern Dimensionen der Glaskapillaren mit einer grössern Flüssigkeitsmenge ausgeführt. Man hätte aber auch mit dieser kleinen Menge (wie sie bei den Glaskapillaren in Frage kam) arbeiten können.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 652 (1903).

Tabelle 23.

HNO_3 (Titrierlösung von Kahlbaum).

$k = 17{\cdot}8$; $\gamma = -43$.

c	v	Δv	Bemerkungen
0	50	—	$z = 50''$
20	39	11	$i = 20$—21 Skt.
60	18	32	

Verhalten ähnlich wie in der Glaskapillare.

Tabelle 24.

Pikrinsäure (Laboratoriumspräparat).

$k = 27{\cdot}33$; $\gamma = -101{\cdot}2$.

c	v	Δv	Bemerkungen
0	50	—	
87	29	21	
195	7	43	
300	0	—	

Auffallend kleiner Effekt.

Tabelle 25.

NaOH (Titrierlösung von Kahlbaum).

c	v	Δv	Bemerkungen
0 (6)	50	—	$z = 50''$
20 (5)	93	+ 43	$i = 17$ Skt.
60 (5)	99	+ 46	
0 (3)	43	—	
160 (2)	100	+ 50	

Hier zum ersten Mal auffallende und regelmässige Vergrösserung der übergeführten Menge, d. h. also Erhöhung der negativen Ladung der Kapillarenwand. Beim Glas hatte ja das Alkali nur die übergeführte Menge praktisch unverändert gelassen. Die hinter den c-Werten eingeklammerten Zahlen geben die Anzahl Versuche an, aus denen die v-Werte als Mittel genommen wurden.

Tabelle 26.

Natriumpikrat (Laboratoriumspräparat).

$k = 14{\cdot}45$; $\gamma = -58$.

c	v	Δv (beob).	Δv (ber.).	Bemerkungen
0	50	—	—	$z = 60''$
8	55	—	—	
24	49	—	—	
80	45	5	5	
220	29	21	21	
400	21	29	29	
0	48	—	—	

Die Erniedrigung ist ungewöhnlich klein. Ein halbquantitativer Versuch mit Eosinnatrium hatte dasselbe Ergebnis wie im Falle der

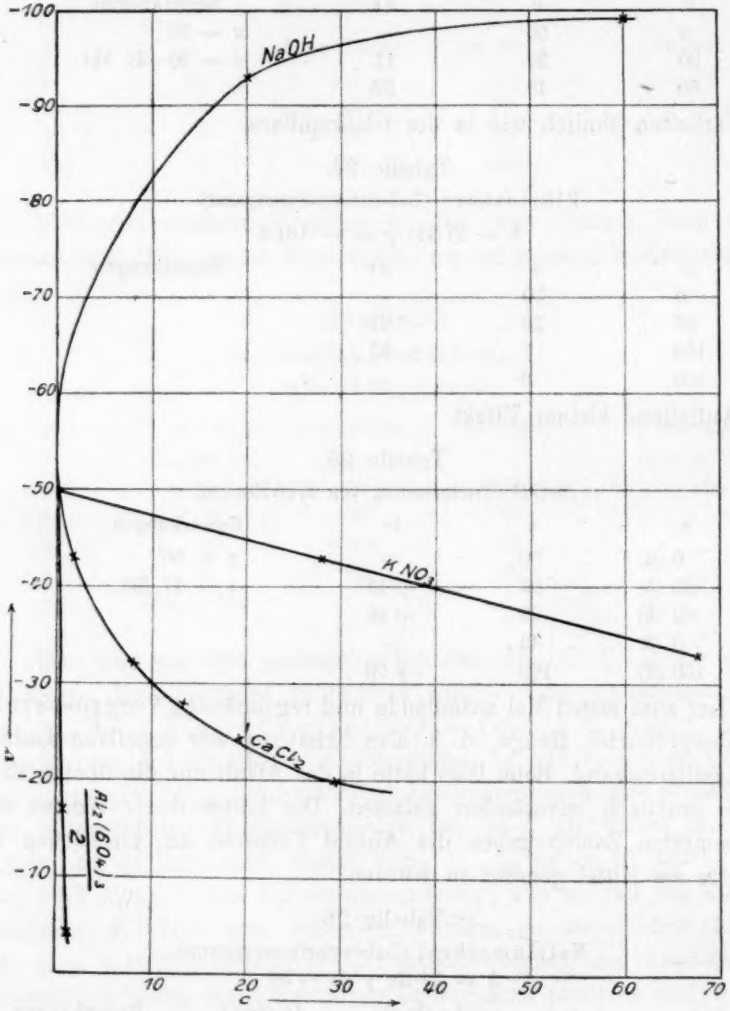


Fig. 4.

Glaskapillaren. Auch hier ergab destilliertes Wasser eine etwa 35 bis 40% kleinere Überführung als das Lfw. von Kahlbaum.

Fig. 4 gibt eine Reihe von v-c-Kurven graphisch wieder.

Theoretischer Teil.

(Von H. Freundlich und G. v. Elissafoff).

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen zunächst in wesentlichen Punkten die Resultate Perrins: negative Ladung von Glas und Quarz gegen reines Wasser. Erniedrigung der Ladung durch Elektrolyte. Nur Alkalien laden weiter negativ auf; dies war beim Quarz sehr ausgesprochen; beim Glas war gewissermassen die maximal negative Ladung vorhanden, Alkalien liessen sie in weitem Masse unverändert. Auch Perrin[1]) hatte bei Glas mit Säuren keine Umladung im positiven Sinne gefunden. Die erniedrigende Wirkung steigt stark mit der Wertigkeit der Kationen; das $H^{\cdot}$-Ion übertrifft die andern anorganischen einwertigen Kationen.

In einigen Punkten wurden die Ergebnisse Perrins erweitert und Erwartungen von Freundlich[2]) bestätigt. So vor allem darin, dass die Schwermetallkationen und die der organischen Basen sehr viel stärker erniedrigend wirken, als es ihrer Wertigkeit entspricht, ja auch stärker als das $H^{\cdot}$-Ion.

Diese Erfahrungen lassen sich vom Standpunkt Perrins aus schwer erklären. Er sieht in der grossen Beweglichkeit des $H^{\cdot}$- und $OH^{\prime}$-Ions die Ursachen ihrer hervorragenden Wirkung; diese Erklärung versagt aber bei den Kationen der Schwermetalle und organischen Basen.

Ebensowenig lassen sich die erwähnten Ergebnisse mit der geistreichen Theorie Habers[3]) vereinigen. Haber betrachtet bekanntlich die Glaswand als eine Wasserstoffelektrode. Säuren müssten da vor allem wirksam sein, andere Elektrolyte bestenfalls nach Massgabe ihrer Hydrolyse. Dass einige in ihrem Einfluss die Säuren in dem beobachteten Masse übertreffen, lässt sich ohne neue Annahmen nicht deuten.

Freundlich war zu seinen Erwartungen gekommen von der Annahme aus, dass die Adsorption hier eine grosse Rolle spiele. Die Beeinflussung der *Ee.* durch Elektrolyte und ihre fällende Wirkung auf Suspensionskolloide verhalten sich im höchsten Grad analog. Da im letztern Fall die Kationen der Schwermetalle und organischen Basen ausgezeichnet sind, und die Adsorption mit Erfolg zur Erklärung hinzugezogen werden konnte[4]), so war ein Gleiches für die *Ee.* zu vermuten.

In der Tat ergibt sich, dass die Resultate dieser Untersuchung

[1]) Journ. Chim. Phys. **2**, 627 (1904).

[2]) Kapillarchemie S. 247.

[3]) Haber u. Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 385 (1909).

[4]) Loc. cit. S. 385.

qualitativ völlig mit dem übereinstimmen, was man über die Adsorption der Elektrolyte weiss[1]). So werden die Säuren, die Schwermetallsalze und die der organischen Basen, vor allem z. B. die organischen Farbsalze, viel stärker adsorbiert als die anorganischen Salze der Leichtmetalle. Und der grosse Einfluss der Wertigkeit lässt sich auch deuten, wenn man annimmt, dass zur Ausübung des elektrischen Effekts äquivalente Mengen nötig sind, während die Leichtmetallsalze tatsächlich in äquimolaren Konzentrationen gleich stark adsorbiert werden[2]).

Versucht man, quantitativ die Erscheinungen zu beschreiben, so stösst man auf beträchtliche Schwierigkeiten. Und zwar ist es die Beziehung zwischen der Adsorption und der Potentialdifferenz an der Grenzfläche, die nicht leicht klarzulegen ist. Die von Freundlich entwickelte Anschauung[3]) wird von den Versuchen Elissafoffs nicht bestätigt. Diese Anschauung ging dahin, dass die Potentialdifferenz durch die verschieden starke Adsorption von Kation und Anion eines Elektrolyten erzeugt würde. Gerade wie die verschieden grosse Beweglichkeit die Diffusionspotentialdifferenz hervorruft, so können auch bezüglich der Adsorbierbarkeit Kation und Anion als Stoffe von verschiedenen Eigenschaften behandelt werden; wird das eine stärker adsorbiert als das andere, so kann zwar keine Trennung endlicher Mengen, wohl aber eine Potentialdifferenz verursacht werden, die man als Adsorptionspotentialdifferenz bezeichnen kann. Elektrolyte mit stark adsorbierbarem Kation — die Säuren, Salze der Schwermetalle und der organischen Basen — sollten eine positive Aufladung der Wand bedingen, also eine von vornherein vorhandene negative Ladung nach Massgabe ihrer Adsorbierbarkeit verringern: dies trifft auch bei den Versuchen von Elissafoff zu. Umgekehrt sollten Elektrolyte mit stark adsorbierbarem Anion — die Alkalien, Salze der organischen Säuren — eine negative Aufladung bedingen, also eine von vornherein vorhandene negative Ladung vergrössern: und dies trifft nicht zu, oder richtiger, es stimmt nur für die Alkalien, nicht für die Salze der organischen Säuren.

Eine Reihe anderer Tatsachen verleihen diesem Ergebnis noch mehr Gewicht. Nach der Ähnlichkeit zwischen der Beeinflussung der *Ee.* und der Fällung von Suspensionskolloiden hätten Alkalien und die Salze organischer Säuren die Beständigkeit der negativen Suspensions-

[1]) Siehe u. a. Freundlich, loc. cit. S. 385, Morawitz, Kolloidchem. Beihefte **1**, 301 (1910).

[2]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 414 (1910).

[3]) Kapillarchemie S. 247.

kolloide erhöhen müssen. Dies ist aber deutlich nur für die Alkalien der Fall[1]), nicht für die Salze organischer Säuren[2]).

Noch gewichtiger ist der Umstand, dass bei der Adsorption durch Kohle (und Fasern) die Alkalien (und Säuren) eine besondere Rolle spielen. Dies folgt aus Versuchen von Pelet und seinen Mitarbeitern[3]) und vor allem aus neuern Arbeiten von Michaelis und Lachs[4]). Die Verhältnisse liegen noch zu verwickelt, als dass man sie im Einzelnen deuten könnte. Folgendes scheint aber nach Michaelis und Lachs festzustehen: Alkalien begünstigen die Adsorption des Kations, Säuren die des Anions. In neutraler Lösung wird das $K^{\cdot}$-Ion des *KCl* nicht merkbar adsorbiert, wohl aber in Gegenwart von OH'-Ion. Cl'-Ion wird schon in neutraler Lösung adsorbiert, sehr viel stärker bei Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ion. Umgekehrt wird die Adsorption des Anions durch Alkalien herabgesetzt, die des Kations durch Säuren. Schon früher hatte Pelet gefunden, dass basische Farbstoffe von Kohle und Fasern in alkalischer Lösung viel stärker adsorbiert werden, saure in saurer Lösung.

Der Zusammenhang zwischen der Beeinflussung der *Ee.* und der Adsorption der Elektrolyte wird durch diese Erfahrungen nur enger: hier wie dort das auffallende Verhalten der Alkalien (bzw. Säuren). Es wird also hierdurch nur wahrscheinlicher, dass sich die Beeinflussung der *Ee.* durch Elektrolyte auf ihre Adsorption wird zurückführen lassen. Nur die relativ einfache Erklärung vom Standpunkt des Adsorptionspotentialsprungs aus hält nicht Stich.

Nun ist die Adsorption der Elektrolyte durch Kohle u. a. ein Gebiet, das selbst sehr wenig geklärt ist. Michaelis und Lachs möchten nach ihren Erfahrungen annehmen, dass die Adsorption der Elektrolyte grundsätzlich von der der Nichtelektrolyte und schwachen Elektrolyte zu scheiden ist; ihre Adsorption soll rein elektrischen Charakters sein. Wir möchten dem nicht ganz zustimmen, glauben viel-

---

[1]) Freundlich, Kapillarchemie S. 360, 367.

[2]) Dass nach frühern Versuchen von Freundlich (Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903)) *K*-Formiat, -Acetat und -Citrat As_2S_3-Sol erst in viel grösserer Konzentration fällen als z. B. *KCl*, ist kaum eindeutig, da wegen der Hydrolyse auch OH'-Ion vorhanden ist. *K*-Benzoat wirkt auf Goldsol nicht schwächer, eher etwas stärker als *KCl* (siehe unten S. 417). Nur Pikrinsäure scheint tatsächlich suspendierend auf Kohlesuspensionen zu wirken. Man könnte dies damit zusammenbringen, dass nach Tabelle 24 S. 405 Pikrinsäure auffallend wenig die *Ee.* im Quarz herabsetzt. Aber von einer Erhöhung kann nicht gesprochen werden.

[3]) Bull. Soc. Vaud. d. Scienc. Natur. **45**, 73 (1909); H. Sigrist, Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption. Dissertation Lausanne (1910).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 1 u. 917 (1911).

mehr, dass zunächst die Veränderung der Grenzflächenspannung die Adsorption bedingt, dass diese aber durch die elektrischen Verhältnisse an der Grenzfläche in grundlegender Weise qualitativ und quantitativ modifiziert wird. Die Gründe hierfür sind: es zeigen gerade Stoffe, die man im gewöhnlichen Sinn als oberflächenaktiv betrachten würde, wie die Farbsalze, ausgesprochen das Verhalten der Elektrolyte bei der Adsorption; ferner gilt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme für die Adsorption vieler Elektrolyte durch Kohle, As_2S_3 u. a[1]).

Ergänzend mag noch bemerkt werden, dass das Hervortreten von Basen und Säuren nicht das einzige Merkmal ist, durch das sich die Adsorption der Elektrolyte von der gewöhnlichen Adsorption unterscheidet. Michaelis und Lachs fanden, dass die Verdrängung bei der Adsorption mehrerer Stoffe für beide ganz verschieden ist. Sind zwei Nichtelektrolyte vorhanden, so werden beide adsorbiert, und der eine verdrängt in bestimmtem Masse den andern von der Grenzfläche. Ist ein Nichtelektrolyt und ein Elektrolyt anwesend, so vermag der Nichtelektrolyt den Elektrolyten nicht zu verdrängen, selbst wenn er sehr stark, der Elektrolyt nur wenig adsorbiert wird. Dagegen vermag ein Elektrolyt einen andern Elektrolyten zu verdrängen, bzw. es vermag auch ein Ion das andere zu verdrängen.

Es fragt sich nun, welcher anderer Zusammenhang zwischen Adsorption und Bildung der Potentialdifferenz ist wahrscheinlich, nachdem die Adsorptionspotentialdifferenz nicht zum Ziele geführt hat? Von den mancherlei Möglichkeiten scheint nun die nachfolgende am meisten für sich zu haben; sie ist in gewisser Hinsicht die Erweiterung von einer Anschauung, die Michaelis[2]) vor allem entwickelt hat.

Die Adsorption soll nicht, wie beim Adsorptionspotentialsprung, die Ursache der Potentialdifferenz sein, sie soll nur eine Anreicherung des ganzen Salzes an der Grenzfläche bedingen. Die Potentialdifferenz soll dadurch entstehen, dass der feste Körper, aus dem die Wand besteht, sich wie ein schwerlösliches Salz verhält, und dass seine Ionen verschieden grosse Lösungstension haben.

Über das wahrscheinliche Wesen dieser Potentialdifferenz lässt sich folgendes sagen. Es ist bekannt, dass bei der Kataphorese die suspendierten Teilchen sich völlig so verhalten, als wenn sie freie Ladungen trügen, dass sie sich also in ihrem Benehmen von gewöhnlichen Ionen nicht unterscheiden. Man hat deshalb die strenge Helmholtzsche Anschauung der elektrischen Doppelschicht bei diesen Vorgängen

[1]) Freundlich, loc. cit. S. 408; Morawitz, loc. cit. S. 408.

[2]) Dynamik d. Oberflächen S. 49 u. folg.

verlassen und sprach z. B. von einer „Dissociation“ der Doppelschicht (Billiter)[1]) oder von sehr grossen Ionen (Duclaux)[2]). Die *Ee.* ist in allem die völlige Umkehrung der Kataphorese. Es ist deshalb nur folgerichtig anzunehmen, dass die geladene Wand bei der *Ee.* wie ein sehr grosses Ion, bzw. wie eine Wand von Ionen sich verhält.

Die Ladung soll nun durch die verschieden grosse Lösungstension der Ionen des schwerlöslichen festen Stoffs zustande kommen, aus dem das suspendierte Teilchen, bzw. die Wand besteht. Nimmt man als Beispiel das Glas, so hat man an der Oberfläche desselben eine Schicht von gelöstem, oder bzw. im Wasser gequollenem Silikat; die K'- und Na'-Ionen haben eine grosse Lösungstension und bilden eine äussere Schicht, die schwerlöslichen, langsam diffundierenden (vielleicht auch stark adsorbierbaren) Silikationen bilden eine innere Schicht, die mit dem festen Stoff verbunden wie ein vielwertiges Ion sich verhält. Der wesentliche Unterschied gegen ein gewöhnliches Ion liegt darin, dass wegen der Grösse Grenzflächenwirkungen eintreten, die Konzentration ist in der Umgebung nicht so homogen, sondern es sind durch Adsorption hervorgerufene Konzentrationsunterschiede vorhanden.

Nun hat sich die Anschauungsweise, dass man das, was für die sehr kleinen Ionen gilt, auch auf die Mikronen und grössern Teile überträgt, so sehr bewährt (Perrin, Svedberg, Wo. Ostwald), dass folgende angenäherte Betrachtungsweise wohl statthaft ist. Für zwei Ionen gilt nach dem Massenwirkungsgesetz (Anion) (Kation) $= K$ (nichtdissociiertes Salz), deshalb auch für das mikronische, vielwertige Anion des als Beispiel betrachteten Glases

(vielwertiges Anion) (Kation) $= K$ (nichtdissociierter Stoff).

Es wird also von der Konzentration der Kationen die „Konzentration des vielwertigen Anions“, d. h. auch die Zahl der auf der Grenzfläche vorhandenen Ladungen abhängen.

Die Kationenkonzentration, um die es sich hier handelt, wird aber in erster Linie die der nächsten Umgebung der Grenzfläche, d. h. die der Adsorptionsschicht sein. Die adsorbierte Menge Kation wird also für die „Konzentration des vielwertigen Anions“, d. h. für die Ladung der Grenzfläche massgebend sein. Dies ist eine andere Verknüpfung von Adsorption und Potentialdifferenz an der Grenzfläche. Genau das gleiche gilt natürlich für ein vielwertiges Kation und die adsorbierten Anionen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 307 (1903).
[2]) Journ. Chim. Phys. **5**, 29 (1907) usw.

Diese Anschauung scheint nun in weitem Umfang allen Erfahrungen gerecht zu werden. Zunächst ist es klar, dass Nichtelektrolyte nicht ohne weiteres Elektrolyte ersetzen können. Die adsorbierten Elektrolyte sind durch die erwähnte Massenwirkung mit dem vielwertigen Ion in anderer Weise an die Grenzfläche gebunden; wohl kann ev. ein Kation durch ein anderes Kation vertreten werden, aber ein Nichtelektrolyt kann keinen Elektrolyten verdrängen.

Auch die besondere Rolle der Alkalien (bzw. Säuren) ist verständlich. Eine Erhöhung der Ladung etwa des vielwertigen Anions kann in merkbarem Betrage nur dadurch erreicht werden, dass mehr von diesem Anion erzeugt wird; beim Quarz z. B. dadurch, dass durch Wechselwirkung von SiO_2 mit Alkalien Silikation entsteht. Allgemein gesprochen: die besondere Rolle der Alkalien und Säuren hängt damit zusammen, dass sie sich auch sonst bezüglich der Dissociation, Beweglichkeit von H'- und OH'-Ion u. a. m. auszeichnen, und sie äussert sich darin, dass ein Stoff mit schwach sauren Tendenzen mit Alkalien Anionen, einer mit schwach basischen Tendenzen mit Säuren Kationen bilden kann, ein amphoterer mit beiden, je nachdem Anionen oder Kationen. Man wird die Möglichkeit solcher, wenn auch sehr lockerer Bindungen für viel allgemeiner halten müssen, als es vielleicht bisher der Fall war, und sie auf alle möglichen, schwerlöslichen Stoffe wie Naphtalin, Carborundum u. a. ausdehnen. Andere Stoffe werden Alkalien und Säuren nur insofern ersetzen können, als sie auch Ionen mit dem betreffenden festen Stoff zu bilden vermögen. So können wohl sicher gelöste Hydrosulfide mit schwerlöslichen Sulfiden unter Bildung von Polysulfiden reagieren und so ionenbildend, d. h. aufladend wirken u. a. m. Dagegen können z. B. die Salze organischer Säuren nicht für die Alkalien bei einem schwach sauren festen Stoff eintreten; denn letztere vermögen nicht das betreffende Anion zu erzeugen. Sie unterscheiden sich also hierin gerade so, wie sie sich schon darin unterscheiden, dass z. B. Natriumpikrat $Al(OH)_3$ nicht aufzulösen vermag, während die Basen dazu imstande sind.

Das Glas ist als fester Stoff anscheinend insofern ausgezeichnet, als sein Alkaligehalt derart ist, dass die maximal mögliche Konzentration an vielwertigem Anion, d. h. die grösstmögliche negative Ladung von vornherein vorhanden ist.

Nun zu der Wirkung der Elektrolyte in den Versuchen von Elissafoff, bzw. Perrin. Bei den untersuchten festen Stoffen handelt es sich wesentlich nur um die Bildung von vielwertigem Anion, man kann sich also hierauf als Beispiel beschränken. Es kommt dann also

auf die adsorbierte Menge Kation und auf die Grösse der Konstante in der oben aufgestellten Massenwirkungsgleichung an. Nimmt man zunächst in erster Annäherung an, dass letztere von Kation zu Kation nicht allzu verschieden ist — die wenig verschiedene Dissociation der Neutralsalze gibt hierzu ein gewisses Recht —, so hat man es also in erster Linie mit der Adsorbierbarkeit der betreffenden Salze zu tun. Man hat als ersten Fall zwei verschieden stark adsorbierbare Salze mit anorganischem Anion und mit Kationen von derselben Wertigkeit. Es wird dann, wie Fig. 5 zeigt, die Konzentration in der Lösung der beiden Salze sehr verschieden sein müssen, um die gleiche adsorbierte Menge zu erzielen; bei gleicher adsorbierter Menge ist die Menge des adsorbierten Kations gleich, und dies bedingt in der Gleichung

(vielwertiges Anion) (Kation) $= K$ (nichtdissociierter Stoff)

die gleiche Erniedrigung vom (vielwertigen Anion), d. h. die gleiche Entladung. Die stark adsorbierbaren Salze entladen also schon in kleinen Konzentrationen stark.

So erklärt sich die stärkere Wirkung der stärker adsorbierbaren Säuren, Schwermetallsalze, Salze der organischen Basen gegenüber der der Leichtmetallsalze.

Da es auf die Adsorption des ganzen Salzes ankommt, so ist leicht einzusehen, dass dieselbe Wirkung erreicht wird, wenn die stärkere Adsorption durch die Gegenwart eines stark adsorbierten, organischen Anions bedingt ist. Auch dann ist in der Adsorptionsschicht die Konzentration des Kations grösser als unter gleichen Bedingungen bei einem

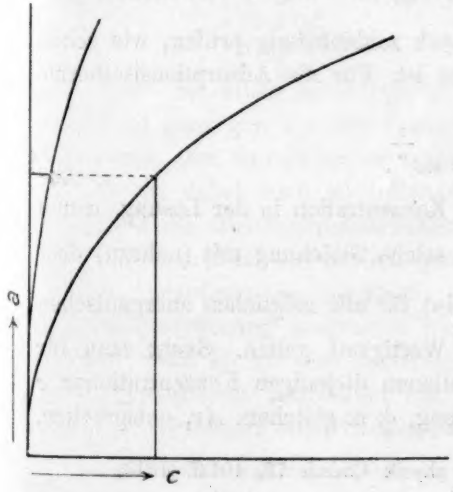


Fig. 5.

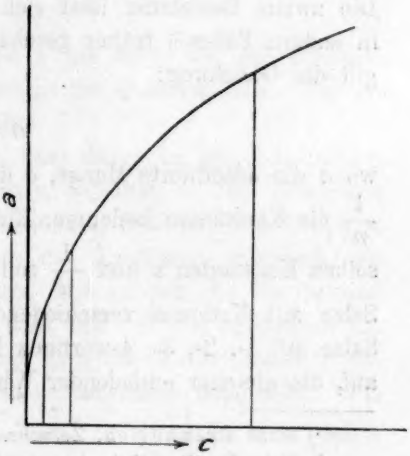


Fig. 6.

schwach adsorbierbaren Salz, die entladende Wirkung also stärker. So lässt sich die Wirkung von Kaliumbenzoat, Eosinnatrium u. a. verstehen. Das stark adsorbierte Anion hat unmittelbar nichts mit der elektrischen Ladung zu tun, es vermag ja, wie oben besonders betont wurde, das Hydroxylion nicht zu ersetzen.

Hat man schliesslich Salze mit dem gleichen Anion, aber mit Leichtmetallionen verschiedener Wertigkeit, so gilt folgendes: in der Massenwirkungsgleichung müssen äquivalente Konzentrationen des absorbierten Kations eingesetzt werden, um die gleiche Entladung zu erzeugen. Man weiss aber anderseits, dass die Salze mit anorganischem Anion und Leichtmetallanion in grober Annäherung in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden[1]). In Fig. 6 soll deshalb die eine Adsorptionsisotherme für Salze mit verschiedenwertigem Kation gelten. Man sieht, dass erstens bei gleichwertigen Kationen äquimolare Konzentrationen ungefähr gleich stark erniedrigen müssen, dass aber zweitens die in Molen gerechneten Mengen a sich bei 1-, 2-, 3-, 4-wertigen Kationen wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3 : {}^1/_4$ verhalten müssen, um äquivalent zu sein. Die Konzentrationen, die diesen Werten entsprechen, liegen aber sehr weit auseinander; man muss also von einem einwertigen Kation eine viel grössere Konzentration haben, um die gleiche Entladung zu erzielen als von einem zwei-, drei-, vierwertigen Kation.

Das erste ist tatsächlich angenähert der Fall, wie die für ein Δv von 50% angegebenen Konzentrationen von KCl und $\frac{K_2SO_4}{2}$, $BaCl_2$ und $UO_2(NO_3)_2$, $\frac{Al_2(SO_4)_2}{2}$ und $Ce(NO_3)_3$ in Tabelle 27 erkennen lassen. Die zweite Beziehung lässt sich auch zahlenmässig prüfen, wie schon in andern Fällen[2]) früher geschehen ist. Für die Adsorptionsisotherme gilt die Gleichung:

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}},$$

wo a die adsorbierte Menge, c die Konzentration in der Lösung, α und $\frac{1}{n}$ die Konstanten bedeuten. Eine solche Gleichung mit (nahezu) denselben Konstanten α und $\frac{1}{n}$ soll also für alle möglichen anorganischen Salze mit Kationen verschiedener Wertigkeit gelten. Sucht man für Salze mit 1-, 2-, 3-, 4-wertigen Kationen diejenigen Konzentrationen c auf, die gleicher entladender Wirkung, d. h. gleichem Δv, entsprechen,

[1]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 404 ff. (1910).
[2]) Siehe Freundlich, loc. cit. 407.

so müssen diesen Konzentrationen adsorbierte Mengen a zugehören, die sich wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3 : {}^1/_4$ verhalten. Logarithmiert man die Adsorptionsisotherme, so bekommt man die Gleichung einer Geraden:

$$\lg a = \lg \alpha + \frac{1}{n} \lg c;$$

man muss also, wenn man die Logarithmen von 1, ${}^1/_2$, ${}^1/_3$, ${}^1/_4$ den Logarithmen der c zurechnet, Punkte erhalten, die auf einer Geraden liegen.

Dies ist tatsächlich mit beträchtlicher Annäherung der Fall. In der Tabelle 27 stehen unter den beobachteten Werten von c Werte, die in der Weise berechnet wurden, dass man in dem logarithmischen Diagramm die durch die Punkte zu legende Grade konstruierte und dann die c-Werte aufsuchte, die den Logarithmen von 1, ${}^1/_2$, ${}^1/_3$, ${}^1/_4$ angehörten[1]).

Tabelle 27.

$$\alpha = 0{\cdot}695 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}3134.$$

Elektrolyt	c (Konzentration, die in der Glaskapillaren das v um 50% erniedrigt, in Mikromol i. L.) beob.	ber.
$NaCl$	260	
$\frac{K_2SO_4}{2}$	270	270
$BaCl_2$	37	29
$UO_2(NO_3)$	35	
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	9	8
$Ce(NO_3)_3$	5	
$Th(NO_3)_4$	3	3

Auch bei einer Erniedrigung des v um 30% war die Übereinstimmung ganz gut. Bei den Versuchen in der Quarzkapillaren war sie schlechter, aber unverkennbar vorhanden.

Es ist dabei noch zu bedenken, dass das c in der Adsorptionsisotherme die Gleichgewichtskonzentration bedeutet; in den Versuchen von Elissafoff ist das c nicht ganz eindeutig definiert. Die Versuche wurden allerdings so angestellt, dass die Kapillaren mehrfach mit der Elektrolytlösung ausgespült wurden, ehe sie für die Ee. benutzt wurden; man könnte also annehmen, dass sich bei den Spülungen die Adsorptionsschicht ausgebildet hat, und dass die Konzentration c tatsächlich angenähert einer Gleichgewichtskonzentration entspricht. Wie

[1]) Es wurden statt der Logarithmen von 1, ${}^1/_2$, ${}^1/_3$, ${}^1/_4$ die von 4, 2, 1·333, 1 genommen.

weit das aber wirklich der Fall ist, lässt sich schwer beurteilen. Hier können nur Adsorptionsversuche an dem Glas und Quarz, aus dem die Kapillaren bestanden, weiter helfen, Versuche, die demnächst ausgeführt werden sollen. Aus dem gleichen Grund wäre es voreilig, aus den numerischen Werten von k und γ in der Gleichung:

$$\Delta v = k \ln c + \gamma$$

irgendwelche weitern Schlüsse zu ziehen. Einen klaren Einblick kann man erst erwarten, wenn man eine Gleichung kennt, in der das Δv entweder von der adsorbierten Menge a oder von der wahren Gleichgewichtskonzentration abhängt. Es braucht deshalb kaum betont zu werden, dass es selbstverständlich nicht nötig ist, dass die Δv-c-Kurven bei Rechnung der c in Äquivalenten für Salze mit verschiedenwertigen Kationen aufeinander fallen müssten.

Selbstverständlich ist ferner, dass alle diese Überlegungen nur vorläufigen Charakter haben und mit teilweise unwahrscheinlich einfachen Annahmen (z. B. bei der Massenwirkungsgleichung) rechnen. Sie sollen vor allem nur zeigen, dass man mit bekannten Anschauungen diese reibungselektrischen Erscheinungen qualitativ, ja zum Teil quantitativ erklären kann, dass es deshalb z. B. nicht nötig ist, statt der Ionen Elektronen in die Betrachtung einzuführen, wie es von mancher Seite geschehen ist[1]).

Was die Umladung einer negativen Wand betrifft, so sieht man aus den Fig. 3 und 4, dass sie nicht notwendig eintreten muss; die asymptotisch angestrebten Werte liegen meist noch auf der negativen Seite der Ordinatenachse. In den wenigen Fällen, in denen der Wert auf der positiven Seite liegt (Farbsalze, Thoriumnitrat), dürfte dies dadurch verursacht sein, dass das hypothetische Reaktionsprodukt vom vielwertigen Anion und Kation z. B. durch Hydrolyse eine basische Verbindung bildet, die die Grenzfläche bedeckt und als vielwertiges Kation wirksam ist; das $Th(OH)_4$, die Farbbasen oder Silikate der Farbbasen könnten sich sehr wohl in dieser Weise verhalten. Hierfür spricht u. a., dass eine positive Beladung besonders schwer auszuwaschen ist (siehe S. 397, 400, 404).

Bei einer ausgesprochen amphoteren Wand könnten auch die Säuren in diesem positiv aufladenden Sinn einwirken. Die Abhängigkeit des v von der Konzentration dürfte dann aber etwas anders sein als in den beobachteten Fällen. Glas und Quarz scheinen keine ausgesprochen amphoteren Neigungen zu haben.

[1]) z. B. W. C. Mc C. Lewis, Phil. Mag. **19**, 573 (1910).

Im Einklang mit der Auffassung, dass die Adsorption eine Rolle spielt, steht übrigens auch die Tatsache, dass der ursprüngliche Zustand der Wand im allgemeinen erreicht werden kann, und dass dies um so leichter zu erreichen ist, je schwächer entladend die betreffenden Elektrolyte wirken. —

Die bisherige Betrachtung hatte zum Teil sehr hypothetischen Charakter. Ein weiteres Ergebnis der Untersuchung lässt sich aber mit grosser Sicherheit aussprechen: es ist das der schon mehrfach erwähnte enge Zusammenhang zwischen der Beeinflussung des Ee. durch Elektrolyte und deren fällende Wirkung auf Suspensionskolloide.

Tabelle 28 gibt hiervon ein Bild. Zum Vergleich der Wirkung verschiedener Elektrolyte sind die Konzentrationen angegeben, die eine Erniedrigung der ee. übergeführten Flüssigkeitsmenge von 30—50 % hervorrufen. Da man es mit negativ geladenen Wänden zu tun hat, muss man die Fällung von negativen Suspensionskolloiden zum Vergleich heranziehen. Der Fällungswert γ, der angeführt ist, hat auch etwas Willkürliches, es ist einfach eine Konzentration, die unter den

Tabelle 28.

Elektrolyt	c (Mikromol i. L.), welche die übergeführte Flüssigkeitsmenge v erniedrigt				Fällungswert γ (Millimol i. L.) für ein		
	beim Glas		beim Quarz				
	um 30 %	50 %	um 30 %	50 %	As_2S_3-	Pt-	Au-Sol
$NaCl$	60	260	—	—	51	2·5	24
KNO_3	—	—	55	140	50	—	25
$\frac{K_2SO_4}{2}$	40	270	—	—	66	—	23
HCl	—	—	—	—	31	—	5·5
HNO_3	13	39	26	46	—	—	10
$\frac{H_2SO_4}{2}$	—	—	—	—	—	0·24	—
$AgNO_3$	7·7	47	—	—	—	0·22	—
Morphinchlorid	21	51	—	—	0·43	—	0·54
Neufuchsin	32	41	—	—	0·11	—	0·002
K-Benzoat	8·5	29	—	—	—	—	17
$CaCl_2$	—	—	9	26	0·65	—	0·41
$BaCl_2$	7·9	37	—	—	0·69	0·58	0·35
$UO_2(NO_3)_2$	11	35	—	—	0·64	0·65	2·8
$HgCl_2$	1·7	3·8	—	—	—	—	0·014
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	3·1	4·5	0·11	0·24	0·096	0·013	0·009
$Ce(NO_3)_3$	3·2	8·6	—	—	0·080	—	0·003
$Th(NO_3)_4$	1·9	2·7	0·16	0·44	0·090	—	—

gleichen Bedingungen (von Zeit, Rührung usw.) die gleiche Fällung bewirkt; beim As_2S_3- und *Pt*-Sol z. B. diejenige Konzentration, die in zwei Stunden völlige Flockung bewirkt, wenn man zu 20 ccm As_2S_3-Sol, bzw. 10 ccm *Pt*-Sol 2 ccm, bzw. 1 ccm Elektrolytlösung unter lebhaftem Schütteln zusetzt.

Die Angaben bezüglich dieser beiden Sole entstammen ältern Versuchen von Freundlich[1]). Die Versuche mit dem *Au*-Sol wurden neu angestellt.

Die kolloide Goldlösung wurde nach den von Morawitz[2]) etwas modifizierten Angaben Zsigmondys durch Reduktion einer K_2CO_3-haltigen $AuCl_3$-Lösung mit Formaldehyd hergestellt. Es gelingt nach diesem Rezept, ohne einen einzigen Fehlschlag klare, hochrote Goldsole zu erhalten. Sie wurden nicht dialysiert, sondern ohne weiteres verwendet, und zwar wurde zu 5 ccm Sol 0·5 ccm Elektrolytlösung unter Umschütteln zugegeben und die Konzentration bestimmt, bei der in 5 Minuten eine deutliche Violettfärbung statthatte.

Die Versuche mit diesem Sol sind insofern nicht ganz vergleichbar mit denen an den andern Solen, weil das Sol durch das Carbonat ganz schwach alkalisch ist; es zeigt sich dies an den Hydroxydflocken, die die Salze des Uranyls, Aluminiums usw. geben. Die in der Tabelle angegebenen Werte wurden so erhalten, dass die Elektrolytlösung ganz schwach mit *HCl* angesäuert war, deren Konzentration weit von der entfernt lag, die zum Fällen nötig war. Es hatte sich schon früher gezeigt, dass dies gelinde Ansäuern bei Salzen, wie *KCl*, $BaCl_2$ usw. auf den Wert des γ nichts ausmacht. Beim $HgCl_2$ wäre ein Ansäuern nicht nötig. Tut man es doch, so findet man, wie Morawitz[3]) ja gezeigt hat, einen viel grössern Fällungswert; die ungeheuer stark fällende Wirkung, wie sie die in der Tabelle angeführte Konzentration ausdrückt, beobachtet man nur, wenn das Sol ganz schwach alkalisch ist. Eine nähere Untersuchung dieser eigentümlichen Erscheinung wäre wohl erwünscht; vielleicht hängt sie mit der von Hofmann[4]) beobachteten Tatsache zusammen, dass die Reaktionsfähigkeit des $Hg(CN)_2$ durch Alkali stark erhöht wird.

Die Tabelle 28 zeigt jedenfalls einen auffallenden Parallelismus, der um so schwerer wiegt, als es sich um so verschiedenartige Stoffe, wie Glas, Quarz, Arsentrisulfid, Platin und Gold handelt, und er verliert nicht an Gewicht, wenn man auch zugibt, dass es wahrscheinlich, ja sicher, nicht die reinen Metalle sind, die beim *Pt*- und *Au*-Sol die Wand darstellten, sondern irgendwelche komplizierte und lockergebundene Abkömmlinge. Dies spricht fraglos zugunsten der Auffassung, dass etwas verhältnismässig wenig Spezifisches wie die Adsorption mitwirkt. Die Abweichungen vom Parallelismus, die sicher vorhanden sind,

---

[1]) Loc. cit. S. 409.

[2]) Kolloidchem. Beihefte **1**, 324 (1910).

[3]) Loc. cit. S. 408.

[4]) K. A. Hofmann u. H. Kirnreuther, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 314 (1908); K. A. Hofmann u. H. Wagner, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 317 u. 1628 (1908).

können auf Besonderheiten in der Adsorption beruhen; sie können aber auch auf grössere Verschiedenheiten in den Massenwirkungskonstanten K (S. 411) zurückgeführt werden.

Der Parallelismus beweist ferner, dass auch bei der Fällung der Suspensionskolloide die entladende Wirkung von entscheidender Wichtigkeit ist.

Zusammenfassung.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung sind:

1. Es wurde eine neue Methode zur Messung der Elektroendosmose in Kapillarröhren ausgearbeitet.

2. Nach dieser Methode wurde die Elektroendosmose von Wasser und wässerigen Lösungen von $NaCl$, K_2SO_4, HNO_3, $AgNO_3$, Morphinchlorid, Kristallviolett, Neufuchsin, Kaliumbenzoat, Eosinnatrium, $BaCl_2$, $UO_2(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Ce(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$ und $NaOH$ in Glaskapillaren und von Wasser und wässerigen Lösungen von KNO_3, HNO_3, Pikrinsäure, Natriumpikrat, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Th(NO_3)_4$ und $NaOH$ in einer Quarzkapillaren bei verschiedenen Konzentrationen und Zimmertemperatur gemessen.

3. In Übereinstimmung mit frühern Versuchen wurde reines Wasser in Glas und Quarz zum negativen Pol übergeführt, die Kapillarenwand verhielt sich wie negativ geladen.

4. Alle Elektrolyte, mit Ausnahme der Alkalien, verkleinern die elektroendosmotisch übergeführte Flüssigkeitsmenge, verringern also die negative Ladung; Alkali in kleinen Konzentrationen lässt bei Glas die Ladung praktisch unverändert, beim Quarz erhöht es sie beträchtlich.

5. Die Erniedrigung der übergeführten Flüssigkeitsmenge Δv hängt bei kleinen Konzentrationen logarithmisch von der Konzentration c des Elektrolyten ab; es gilt die Gleichung:

$$\Delta v = k \ln c + \gamma,$$

in der k und γ konstant sind.

6. Der Einfluss der Natur der Elektrolyten lässt sich folgendermassen charakterisieren:

a) die Kationen überwiegen an Einfluss deutlich die Anionen;

b) bei den Kationen der Leichtmetalle wächst die Erniedrigung sehr stark mit der Wertigkeit;

c) gleichwertige Leichtmetallkationen wirken in äquivalenter Konzentration ungefähr gleich stark;

d) viel stärker, als es ihrer Wertigkeit entspricht, erniedrigen H'-Ionen, die Kationen der Schwermetalle und der organischen Basen, vor allem z. B. basische Farbstoffe;

e) Salze mit organischem Anion und Leichtmetallkation sind auch viel wirksamer, als es bei Gegenwart eines anorganischen Anions der Fall ist.

7. Bei $Th(NO_3)_4$ und Kristallviolett in der Glaskapillaren, bei ersterem auch in der Quarzkapillaren, wurde die Wand umgeladen, die Flüssigkeit wandert zum positiven Pol.

8. Die erniedrigende Wirkung der Elektrolyte äussert sich schon bei ungeheuer kleinen Konzentrationen; die kleinste Konzentration, die z. B. bei $Th(NO_3)_4$ in den Quarzkapillaren benutzt wurde, betrug 0·4 Millionstel Mol, d. i. 0·2 mg $Th(NO_3)_4 + 4\,H_2O$ im Liter und bedingte eine Erniedrigung der übergeführten Flüssigkeitsmenge von etwa 50 %. Eine Menge von $10 \cdot 10^{-11}$ g hätte sich noch deutlich bemerkbar gemacht.

9. Der Parallelismus zwischen der Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte und deren Einfluss auf die Fällung der Suspensionskolloide ist sehr weitgehend. Es muss daher als sehr wahrscheinlich gelten, dass auch dort die entladende Wirkung der Elektrolyte massgebend ist.

Als theoretische Ergebnisse lassen sich anführen:

1. Die Anschauungen von Perrin und Haber lassen sich schwer mit der auffallend starken Wirkung der Salze der Schwermetalle und organischen Basen vereinigen; ebenso versagt die Anschauung Freundlichs, nach der man es mit einer sog. Adsorptionspotentialdifferenz zu tun hat.

2. Dagegen lassen sich die Beobachtungen ziemlich einfach auf die Adsorption der Elektrolyte zurückführen unter der Voraussetzung, dass die elektrischen Eigenschaften der Wand ihre eigenen Ursachen haben, die von der Natur des festen Wandmaterials abhängen und nur mittelbar durch die Adsorption beeinflusst werden.

Die Untersuchung wurde im physik.-chem. Institut zu Leipzig in den Jahren 1909—1911 ausgeführt.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität.
Braunschweig, Physik.-chem. Institut d. Herzogl. Techn. Hochschule.

Über ternäre Mischkristalle.

Von

R. Sahmen.

(Mit 27 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 1. 12.)

Einleitung.

Zur theoretischen Untersuchung der heterogenen Gleichgewichte in Dreistoffsystemen eignet sich bekanntlich am besten die von J. W. Gibbs[1]) angegebene und von A. C. van Rijn van Alkemade[2]) genauer ausgearbeitete graphische Methode. Die Zusammensetzung jeder Phase wird durch einen Punkt in einer Ebene dargestellt, und das thermodynamische Potential, die Gibbssche Funktion ζ, wird senkrecht zur Konzentrationsebene aufgetragen. Diese Methode ist schon oft angewandt worden, z. B. von H. W. Bakhuis Roozeboom[3]), F. A. H. Schreinemakers[4]), R. Hollmann[5]) und N. Parravano und G. Sirovich[6]).

Auf die Eigenschaften des ternären Potentialkonzentrationsdiagramms brauche ich wohl nicht mehr näher einzugehen, sondern kann als bekannt voraussetzen, dass bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck die Potentiale homogener Phasen durch Flächen dargestellt werden, die im allgemeinen nach unten allseitig konvex sind, dass die Potentiale der Gemenge von zwei Phasen durch Regelflächen dargestellt werden, welche zwei ursprüngliche Potentialflächen berühren, und dass die Erzeugenden der Regelflächen Punkte verbinden, welche ko-

[1]) Thermodynamische Studien. Deutsche Übersetzung von W. Ostwald. (Leipzig, Engelmann, 1892.) S. 140ff.

[2]) Verhandl. d. Kon. Akad. van Wet. 1. Sect. Deel 1. Nr. 5. S. 28ff. Amsterdam 1893. Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 305—327 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 367—389 (1893).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 93—113, 515—535 (1897); **23**, 649—666 (1897); **25**, 305—331 (1898); **36**, 257—289, 413—449, 710—740 (1901); **37**, 129—156 (1901); **38**, 227—255 (1901); **50**, 169—199 (1905); **51**, 547—576 (1905); **52**, 513—550 (1905). Heterog. Gleichgewichte von Bakhuis Roozeboom. 3. Heft von F. A. H. Schreinemakers. (Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1911.)

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 561—576 (1902); **50**, 567—594 (1905). Bildung und Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle (russisch). Dorpat 1907.

[6]) Gazz. chim. Ital. **41**, I 417—453, 478—489, 569—644 (1911).

existierende Phasen darstellen. Ebenso kann ich wohl als bekannt voraussetzen, dass den Mischungslücken in einer Phase nach unten konkave Falten auf der Potentialfläche entsprechen.

Zur Darstellung der Konzentrationen kann man verschiedene Koordinatensysteme benutzen. In der vorliegenden Arbeit wird das von Schreinemakers angewandte prismatische Diagramm benutzt werden, in welchem die Zusammensetzung einer ternären Mischung bekanntlich durch einen Punkt in der gleichseitig-dreieckigen Basis eines geraden Prismas dargestellt, und das Potential parallel zur Kante des Prismas aufgetragen wird. Die Seitenflächen des Prismas enthalten die Potentialkonzentrationsdiagramme der Zweistoffsysteme.

Dreistoffsysteme, deren Komponenten im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, hat Schreinemakers[1]) schon eingehend untersucht, und Systeme mit Mischungslücken im kristallisierten Zustande, welche nicht bis in die Zweistoffsysteme reichen, haben Parravano und Sirovich[2]) besprochen. In der vorliegenden Arbeit sollen Dreistoffsysteme untersucht werden, bei denen man durch Abrollen von Berührungsebenen an den ursprünglichen Potentialflächen der Kristallphasen eine siebenblätterige Fläche der zerstreuten Energie erhält, deren Blätter, wie in Fig. 1 in der Horizontalprojektion dargestellt ist, aneinander grenzen.

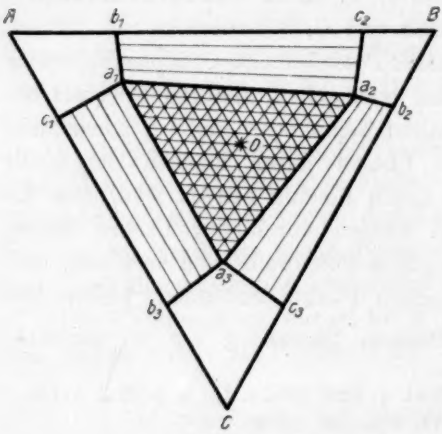


Fig. 1.

Die Punkte a_1, a_2 und a_3 sind die Projektionen der Punkte a_1', a_2' und a_3'[3]), in denen die ursprüngliche Potentialfläche von einer Ebene berührt wird. a_1, a_2 und a_3 stellen daher die Zusammensetzungen dreier miteinander im Gleichgewicht stehender Mischkristalle dar. Jeder Punkt im Innern des Dreiecks $a_1'a_2'a_3'$ stellt Potential und Zusammensetzung eines heterogenen Gemenges aus den drei gesättigten Misch-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 513—550 (1905).

[2]) Siehe Anm. 6 auf S. 421.

[3]) Im folgenden soll jeder Punkt im räumlichen ζ-Konzentrationsdiagramm durch einen Buchstaben mit einem Strich oben, und seine Horizontalprojektion durch denselben Buchstaben ohne obern Index bezeichnet werden.

kristallen a_1, a_2 und a_3 dar. Die dreifach berührende Ebene soll im folgenden Dreikristallebene, und das in dieser Ebene liegende Dreieck $a_1'a_2'a_3'$, sowie deren Horizontalprojektion, sollen Dreikristalldreieck genannt werden. Die einfach schraffierten Felder sind die Projektionen von drei Regelflächen. Jede von ihnen berührt die ursprüngliche Potentialfläche in zwei Kurven ($a'b'$ und $a'c'$). Jeder Punkt in dem zwischen den Berührungskurven liegenden Teile einer Regelfläche stellt bekanntlich Potential und Zusammensetzung eines heterogenen Gemenges von zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Mischkristallen dar, und die Berührungskurven stellen Potential und Zusammensetzung der koexistierenden Mischkristalle dar. Jeder Punkt der Fläche $a_1'b_1'c_2'a_2'$, z. B., stellt ein Gemenge aus einem Mischkristall der Reihe $a_1'b_1'$ und einem Mischkristall der Reihe $a_2'c_2'$ dar. Den zwischen den Berührungskurven liegenden Teil einer Regelfläche werde ich Zweiphasenfläche oder Zweikristallfläche und seine Horizontalprojektion Zweiphasenfeld oder Zweikristallfeld nennen. Unter „Regelfläche" ist immer die über die Berührungskurven hinaus verlängerte Fläche zu verstehen. Die nichtschraffierten Felder der Fig. 1 sind die Konzentrationsgebiete der homogenen ungesättigten Mischkristalle.

Die Mischkristalle im Konzentrationsgebiet $Ab_1a_1c_1$ wollen wir Kristalle I oder K_1, die Mischkristalle im Konzentrationsgebiet $Bb_2a_2c_2$, Kristalle II oder K_2, und die Mischkristalle im Konzentrationsgebiet $Cb_3a_3c_3$, Kristalle III oder K_3 nennen.

Abgeleitete Flächen von dem in Fig. 1 abgebildeten Typus kann man erhalten:

1. wenn die Potentialflächen dreier verschiedener Kristallarten sich gegenseitig schneiden;

2. wenn die Potentialfläche einer Kristallart mit einer nach unten konkaven Falte von der Potentialfläche einer zweiten Kristallart geschnitten wird, und

3. wenn die Potentialfläche einer Kristallart drei nach unten konkave Falten hat, die bis an die Seitenflächen des Raumdiagramms reichen und sich in der Mitte vereinigen.

Die ursprünglichen Potentialflächen der verschiedenen Kristallarten wollen wir ζ_{K_1}-Fläche, ζ_{K_2}-Fläche und ζ_{K_3}-Fläche nennen, während wir die von diesen Flächen abgeleitete Fläche der zerstreuten Energie „Kristallmantel" nennen wollen. Die Potentialfläche der flüssigen Phase wollen wir ζ_l-Fläche nennen.

Durch Änderungen der Temperatur oder des Drucks kann die Form des Kristallmantels in sehr verschiedener Weise verändert werden.

Hier sollen aber nur solche Dreistoffsysteme besprochen werden, in denen durch Änderungen der Temperatur (oder des Drucks) weder im Fall 1 und 2 die ζ_K-Flächen sich so verschieben, dass eine von ihnen überall unter (oder über) die andern zu liegen kommt, noch in Fall 2 oder 3 eine der Falten verschwindet. Die stabilen Gleichgewichte werden dann in allen drei Fällen dieselben sein, und nur die labilen Gleichgewichte werden verschiedene sein. Da hier nur die stabilen Gleichgewichte untersucht werden sollen, so gilt alles, was von Systemen mit drei ζ_K-Flächen gesagt werden wird, auch von den unter 2 und 3 genannten Systemen.

Ausserdem wollen wir noch voraussetzen, dass die drei Komponenten im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, die ζ_l-Fläche also überall nach unten konvex ist, und dass das Dreikristalldreieck und die Zweikristallflächen bei steigender Temperatur kleiner werden, oder, mit andern Worten, die gegenseitige Mischbarkeit der drei Kristallarten zunimmt. Da in Zweistoffsystemen, soweit unsere Erfahrung reicht, die gegenseitige Löslichkeit der Mischkristalle mit steigender Temperatur häufiger zu- als abnimmt, so ist zu erwarten, dass auch in Dreistoffsystemen die Löslichkeit mit steigender Temperatur in den meisten Fällen zunehmen wird. Endlich wollen wir noch annehmen, dass alle Komponenten so schwer flüchtig sind, dass die Dampfphase vernachlässigt werden kann, oder dass der Druck höher ist, als die Dampfdrucke der betrachteten Systeme bei den in Frage kommenden Temperaturen.

Bei niedrigen Temperaturen liegen alle Teile der ζ_l-Fläche über dem Kristallmantel. Bei steigender Temperatur bewegen sich alle Potentialflächen abwärts. Da die ζ_l-Fläche schneller sinkt als der Kristallmantel, werden sie sich bei einer gewissen Temperatur berühren und bei noch weiterer Temperaturzunahme schneiden. Da jetzt ein Teil der ζ_l-Fläche unter dem Kristallmantel liegt, so ist in einem gewissen Konzentrationsgebiet die Flüssigkeit stabiler als die Kristalle. Durch Abrollen einer doppelt berührenden Ebene an der ζ_l-Fläche und den ursprünglichen ζ_K-Flächen findet man in bekannter Weise die Dreiphasendreiecke und Zweiphasenflächen, welche Potentiale und Zusammensetzungen der heterogenen Gemenge aus einer Flüssigkeit und ein oder zwei Kristallarten darstellen. Die Horizontalprojektionen der Kurven, in denen die Zweiphasenflächen die ζ_l-Fläche berühren, sind bekanntlich die Grenzkurven des Feldes, welches die Zusammensetzungen der ungesättigten Flüssigkeiten darstellt.

Bei weiter zunehmender Temperatur kann entweder das Flüssig-

keitsfeld sich so lange kontinuierlich ausdehnen, bis es das ganze Konzentrationsdreieck einnimmt, oder die ζ_l-Fläche kann den Kristallmantel noch an einer oder mehrern andern Stellen so berühren und schneiden, dass neue Flüssigkeitsgebiete entstehen, die allmählich mit dem ersten Flüssigkeitsgebiet verschmelzen. Da die ζ_l-Fläche in sehr verschiedener Reihenfolge die Blätter des Kristallmantels berühren und schneiden kann, so sind sehr viel verschiedene Typen von Dreistoffsystemen denkbar, bei welchen die Mischungslücken wie in Fig. 1 zusammenhängen.

Alle diese vielen Typen lassen sich aber in drei Gruppen einteilen, da die ζ_l-Fläche die Dreikristallebene auf drei verschiedene Arten berühren kann, und infolgedessen drei Arten von nonvariantem Gleichgewicht (bei konstantem Druck) möglich sind[1]). Nennt man die Berührungspunkte der Ebene und der ζ_K-Flächen k_1, k_2 und k_3 und den Berührungspunkt der Ebene und der ζ_l-Fläche l, so kann man folgende drei Arten von nonvariantem Gleichgewicht unterscheiden:

Beim nonvarianten Gleichgewicht erster Art liegt l innerhalb des Dreiecks $k_1 k_2 k_3$ (Fig. 2a). Bei Wärmezufuhr reagieren die vier Phasen nach der Gleichung:

Mischkristall k_1 + Mischkristall k_2 + Mischkristall k_3 = Schmelze l.

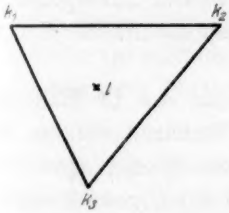


Fig. 2a.

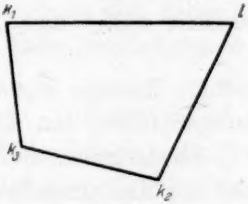


Fig. 2b.

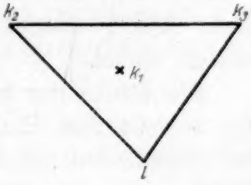


Fig. 2c.

Beim nonvarianten Gleichgewicht zweiter Art wird die Zusammensetzung der vier Phasen durch die Ecken eines Vierecks ohne einspringende Winkel dargestellt (Fig. 2b). Bei Wärmezufuhr findet folgende Umsetzung statt:

Mischkristall k_1 + Mischkristall k_2 = Mischkristall k_3 + Schmelze l.

Beim nonvarianten Gleichgewicht dritter Art liegt k_1 in einem Dreieck, in dessen Ecken k_2, k_3 und l liegen (Fig. 2c). Die Reaktion zwischen den vier Phasen verläuft bei Wärmezufuhr nach der Gleichung:

Mischkristall k_1 = Mischkristall k_2 + Mischkristall k_3 + Schmelze l.

[1]) Vgl. Schreinemakers, Heterog. Gleichgew. 3. Heft. S. 88ff. Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 227–255 (1901).

Kapitel I.

Systeme mit nonvariantem Gleichgewicht erster Art.

(Systeme mit einer eutektischen Ebene.)

Wir wollen uns zunächst überlegen, wie die Fläche der zerstreuten Energie bei konstantem Druck durch Steigerung der Temperatur verändert werden kann, wenn die ζ_l-Fläche das Dreiphasendreieck $a_1'a_2'a_3'$ früher als die übrigen Blätter des Kristallmantels berührt und schneidet.

Nehmen wir an, die ζ_l-Fläche habe bei einer gewissen Temperatur die Ebene $a_1'a_2'a_3'$ im Punkte 0 berührt (siehe Fig. 1). Bei steigender Temperatur wird die ζ_l-Fläche die Dreikristallebene $a_1'a_2'a_3'$ schneiden. Wenn man nun eine zweifach berührende Ebene an der ζ_l-Fläche und den ursprünglichen ζ_K-Flächen abrollt, so erhält man drei neue Zweiphasenflächen und drei neue Dreiphasendreiecke, welche unter dem Dreikristalldreieck liegen und daher Potentiale und Zusammensetzungen von Gemengen darstellen, welche stabiler sind als die Kristalle a_1, a_2 und a_3.

Die neuen Zweiphasenflächen, von denen jede eine ursprüngliche ζ_K-Fläche und die ζ_l-Fläche berührt, wollen wir „Zweiphasenfläche LK_1“, „Zweiphasenfläche LK_2“ und „Zweiphasenfläche LK_3“ nennen, während wir die oben schon besprochenen Zweiphasenflächen, welche beim Abrollen einer Ebene an zwei ζ_K-Flächen entstehen, „Zweiphasenfläche K_1K_2“, „Zweiphasenfläche K_2K_3“ und „Zweiphasenfläche K_1K_3“ nennen wollen.

Die Fläche der zerstreuten Energie besteht jetzt aus 13 Blättern. Fig. 3 stellt ihre Horizontalprojektion dar. Die Berührungskurven ll der Regelflächen mit der ζ_l-Fläche geben die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten an, welche mit den Mischkristallen im Gleichgewicht sind, deren Zusammensetzungen durch die Berührungskurven ed derselben Regelfläche mit einer ζ_K-Fläche bestimmt werden. Jeder Punkt der Kurve l_2l_3 z. B. stellt eine Flüssigkeit dar, die mit einem Mischkristall der Reihe e_1d_1 im Gleichgewicht ist. Das Dreieck $l_1l_2l_3$, welches im allgemeinen ein Bogendreieck sein wird, ist das Konzentrationsgebiet der stabilen homogenen Flüssigkeiten. Jede Ecke des Dreiecks gibt die Zusammensetzung einer Flüssigkeit an, die mit zwei Mischkristallen im Gleichgewicht ist, deren Zusammensetzungen durch die Ecken d und e der dreifach schraffierten Dreiecke dargestellt werden. Die Schmelze l_3 z. B. ist mit den Mischkristallen d_1 und e_2 im Gleichgewicht. Die drei einfach schraffierten Felder $bced$ sind die Projektionen der Zweiphasenflächen K_1K_2, K_2K_3 und K_3K_1, und die Felder $Ab_1d_1e_1c_1$, $Bb_2d_2e_2c_2$ und $Cb_3d_3e_3c_3$ sind die Konzentrationsgebiete der homogenen Mischkristalle.

Für die Kurven ll hat Schreinemakers[1]) die Bezeichnungen Flüssigkeits- oder Erstarrungsisotherme und für die Kurven de die Bezeichnungen Mischkristall- oder Schmelzisotherme vorgeschlagen.

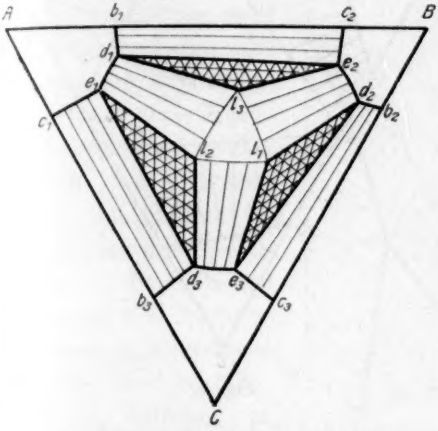


Fig. 3.

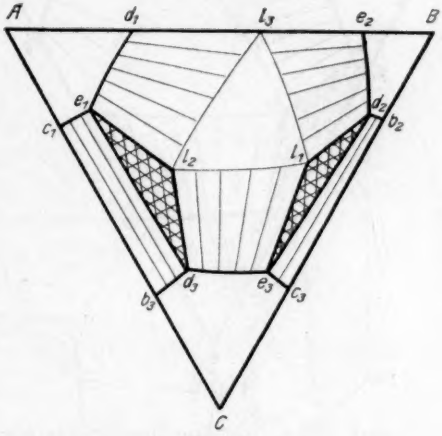


Fig. 4.

Bei weiter zunehmender Temperatur sinkt die ζ_l-Fläche immer tiefer unter den Kristallmantel. Die Form der abgeleiteten Fläche und ihrer Horizontalprojektion kann sich dabei in sehr verschiedener Weise ändern. Im einfachsten Falle, den ich den ersten Haupttypus der ersten Gruppe oder kürzer:

Typus I, 1

nennen will, breitet sich das Flüssigkeitsgebiet $l_1 l_2 l_3$ in folgender Weise weiter aus. Die Schmelzkurven de bewegen sich nach den Ecken des Dreiecks ABC hin, und die Dreiphasendreiecke nähern sich den Seiten des Dreiecks ABC. Bei einer bestimmten Temperatur — der eutektischen Temperatur eines Zweistoffsystems — fällt eins der Dreiphasendreiecke mit einer Seite des Dreiecks ABC zusammen. In Fig. 4 z. B. ist das Dreieck $l_3 d_1 e_2$ mit der Seite AB zusammengefallen. l_3 ist die eutektische Schmelze des Zweistoffsystems AB, d_1 und e_2 sind die Mischkristalle, welche mit l_3 im Gleichgewicht sind.

Bei weiter steigender Temperatur nähern sich die Dreiecke $l_2 e_1 d_3$ und $l_1 e_3 d_2$ immer mehr den Seiten AC und BC, und bei den eutektischen Temperaturen der Zweistoffsysteme AC und BC fallen sie mit diesen Seiten zusammen. Für diese Temperaturen gelten die Figg. 5 und 6, welche wohl ohne besondere Erklärung verständlich sind. Bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 518 (1905).

noch weiterer Temperatursteigerung dehnt sich das Flüssigkeitsfeld immer mehr aus, die Zweiphasengebiete und die Felder Ad_1e_1, Bd_2e_2

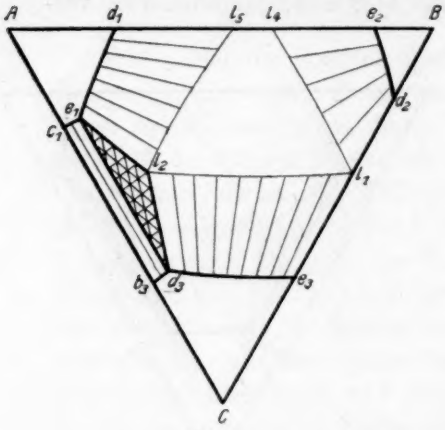


Fig. 5.

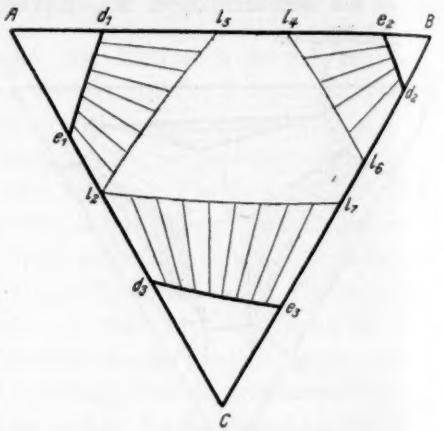


Fig. 6.

und Cd_3e_3 werden immer kleiner, und bei den Schmelztemperaturen der reinen Komponenten A, B und C verschwinden sie ganz[1]).

Aus den Horizontalprojektionen der Potentialkonzentrationsdiagramme kann man ein

Temperaturkonzentrationsdiagramm

ableiten, in welchem die Zusammensetzungen der Phasen, ebenso wie im Potentialkonzentrationsdiagramm durch Punkte in der gleichseitig-dreieckigen Basis eines geraden Prismas dargestellt werden, und die Temperaturen parallel zur Prismakante aufgetragen werden. Die Horizontalprojektionen der Potentialkonzentrationsdiagramme sind Isothermen, d. h. Horizontalschnitte durch das Temperaturkonzentrationsdiagramm. Um dieses Diagramm zu erhalten, errichten wir in den drei Ecken der Fig. 1 Senkrechte zur Bildebene und denken uns nun, dass die Isotherme sich längs den Senkrechten aufwärts bewegt und sich dabei kontinuierlich, wie oben beschrieben, ändert, d. h. die in den Figg. 3 bis 6 dargestellten Zustände und die dort nicht wiedergegebenen Zwischenstadien durchläuft. Die Kurven der Isothermaldiagramme beschreiben dabei Flächen im Raum, deren Bedeutung wir gleich kennen lernen werden.

In der Fig. 7a sind einige Flächen des Temperaturkonzentrations-

[1]) Der Schmelzpunkt der Komponente B kann natürlich auch tiefer liegen als die eutektische Temperatur des Zweistoffsystems AC.

diagramms abgebildet. Wir sehen dort zunächst die zwei schraffierten Flächen $A'd_1E_1e_1$ und $B'd_2E_2e_2$. Diese beiden, sowie die Fläche $C'd_3E_3e_3$, von der in der Figur nur die Umrisse wiedergegeben sind, sind aus den Schmelzkurven *de* der Figg. 3 bis 6 entstanden, und jeder Punkt dieser Flächen stellt daher die Temperatur und die Zusammensetzung eines Mischkristalls dar, welcher mit einer Schmelze im Gleichgewicht ist, oder mit andern Worten, die Flächen geben die Temperaturen an, bei welchen die Mischkristalle beim Erhitzen zu schmelzen anfangen. Man kann sie daher Schmelzflächen nennen, und da wir später noch andere Schmelzflächen kennen lernen werden, wollen wir sie Schmelzflächen erster Art nennen.

Die Zusammensetzungen der Schmelzen, welche mit den Mischkristallen im Gleichgewicht sind, werden durch drei Flächen dargestellt, welche von den Erstarrungskurven *ll* der Figg. 3 bis 6 beschrieben werden. Da sie die Temperaturen angeben, bei welchen

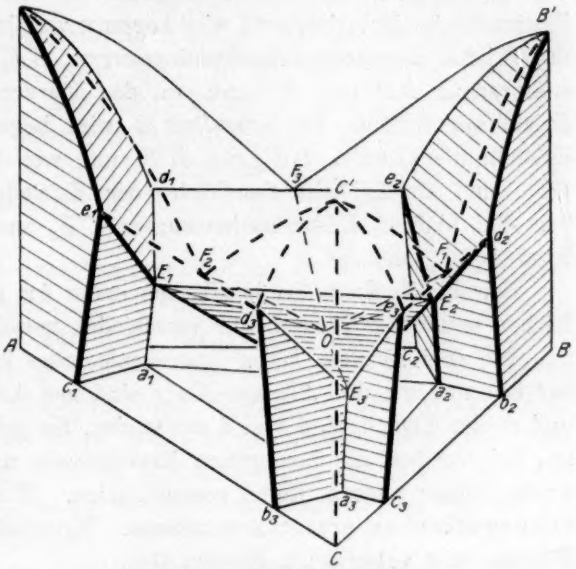


Fig. 7a.

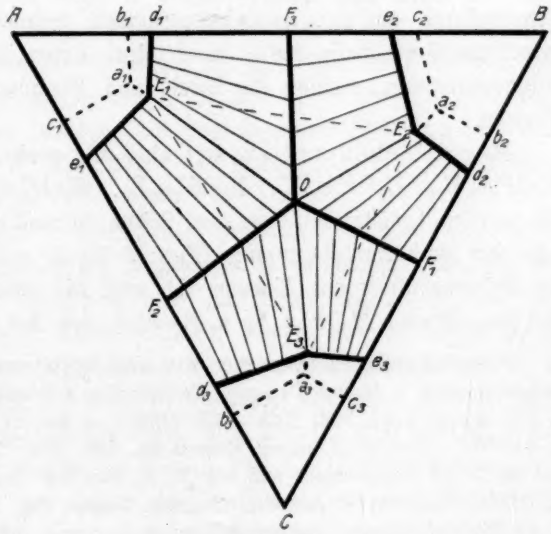


Fig. 7b.

bei der Abkühlung die Kristallisation beginnt, können wir sie Kristallisationsflächen nennen, und zum Unterschiede von andern Kristallisationsflächen, die wir später kennen lernen werden, wollen wir sie Kristallisationsflächen erster Art oder primäre Kristallisationsflächen nennen. In Fig. 7a sind nur ihre Grenzkurven wiedergegeben. Die Kristallisationsfläche der Kristallart I wird begrenzt von den in den Seitenflächen des Prismas liegenden Kristallisationskurven $A'F_3$ und $A'F_2$ der Zweistoffsysteme AB und AC und von den Kurven OF_3 und OF_2. Die Kristallisationsfläche der Kristallart II wird begrenzt von den binären Kristallisationskurven $B'F_3$ und $B'F_1$ und von den Kurven OF_3 und OF_1, und die Kristallisationsfläche der Kristallart III wird begrenzt von den binären Kristallisationskurven $C'F_1$ und $C'F_2$ und von den Kurven OF_1 und OF_2.

Sowohl die Kristallisationsflächen erster Art als auch die Schmelzflächen erster Art können sehr verschieden gewölbt sein[1]).

Die drei Flächen $Eabd$ (von denen eine in Fig. 7a nicht sichtbar ist) und die drei Flächen $Eace$ sind aus den Kurven ab, db, ac und ec der Figg. 1, 3, 4 und 5 entstanden. Sie geben die Temperaturen an, bei welchen die homogenen Mischkristalle anfangen, einen Mischkristall einer andern Reihe auszuscheiden. Wir wollen sie Entmischungsflächen erster Art nennen. Natürlich können auch diese Flächen sehr verschieden gewölbt sein.

Ausser den drei eben besprochenen Flächenarten, welche die Einphasenräume von den Zweiphasenräumen trennen, gibt es im Temperaturkonzentrationsdiagramm noch drei Arten Regelflächen und eine Horizontalebene, welche die Zwei- und Dreiphasenräume voneinander trennen.

Regelflächen erster Art sind die sechs Flächen $E_1OF_3d_1E_1$, $E_2OF_3e_2E_2$, $E_2OF_1d_2E_2$, $E_3OF_1e_3E_3$, $E_3OF_2d_3E_3$ und $E_1OF_2e_1E_1$. Sie werden beschrieben von den Seiten ld und le der Dreiphasendreiecke der Isothermaldiagramme (Figg. 3 bis 5), welche parallel zur Basis des Prismas längs den Kurven OF und Ed oder OF und Ee gleiten. Die Regelfläche $E_1OF_3d_1E_1$ z. B. wird von der Geraden l_3d_1 (Fig. 3),

[1]) Kristallisationsflächen erster Art sind schon zuweilen experimentell bestimmt worden, z. B. von Charpy [Contribution à l'étude des alliages. Paris 1901. S. 218. Compt. rend. **126**, 1569—1573 (1898)] an den *Pb Sn Bi*-Legierungen, von A. Stoffel [Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 159—182 (1907)] an den *Pb Sn Cd*- und *Sn Cd Bi*-Legierungen und von W. E. Barlow [Journ. of Amer. Chem Soc. **32**, 1390—1412 (1910). Zeitschr. f. anorg. Chemie **70**, 178—202 (1911)] an den *Pb Cd Bi*-Legierungen. Schmelzflächen sind, soweit mir bekannt, in Dreistoffsystemen vom Typus I, 1 noch nie bestimmt worden.

welche längs den Kurven OF_3 und E_1d_1 gleitet, beschrieben. Sie schneidet die Seitenfläche $A'ABB'$ des Prismas in der binären eutektischen Horizontale d_1F_3, die Kristallisationsflächen erster Art $A'F_3OF_2$ und $B'F_1OF_3$ und die Regelfläche $E_2OF_3e_2E_2$ in der Kurve F_3O, die Horizontalebene $E_1E_2E_3$ und die Regelfläche $E_1OF_2e_1E_1$ in der Geraden OE_1 und die Schmelzfläche $A'd_1E_1e_1$ und die in Fig. 7a nicht sichtbare Entmischungsfläche $d_1E_1a_1b_1$ in der Kurve E_1d_1. Die analogen Schnittkurven der fünf andern Regelflächen erster Art sind mit denselben Buchstaben (aber mit andern Indices) bezeichnet und sind daher leicht zu finden. In Fig. 7b sieht man die Horizontalprojektionen der Regelflächen erster Art. Die dünnen Linien sind Isothermen der Regelflächen.

Die Regelfläche zweiter Art $E_1E_2e_2d_1E_1$ wird durch die Seite d_1e_2 des Dreiphasendreiecks $d_1e_2l_3$ (Fig. 3), welche längs den Kurven E_1d_1 und E_2e_2 parallel zur Basis des Prismas gleitet, erzeugt. Sie schneidet die Seitenfläche $A'ABB'$ des Prismas in der eutektischen Horizontale d_1e_2, die Horizontalebene $E_1E_2E_3$ in der Geraden E_1E_2 und je eine Regelfläche erster Art, eine Schmelzfläche und eine Entmischungsfläche in den Kurven E_1d_1 und E_2e_2. Die Linien d_2e_3 und d_3e_1 der Isothermaldiagramme erzeugen die Regelflächen zweiter Art $E_2E_3e_3d_2E_2$ und $E_3E_1e_1d_3E_3$.

Die Regelflächen dritter Art werden von den Seiten des Dreikristalldreiecks $a_1a_2a_3$ (Fig. 1), dessen Ecken sich längs den drei Kurven aE bewegen, beschrieben. Das Dreieck $a_1a_2a_3$ bewegt sich dabei parallel zur Basis des Prismas. In jeder der drei Kurven Ea schneiden sich zwei Regelflächen dritter Art und zwei Entmischungsflächen erster Art, und in jeder der drei Geraden EE schneidet eine Regelfläche dritter Art die Ebene $E_1E_2E_3$ und eine Regelfläche zweiter Art.

Die Bedeutung der verschiedenen Regelflächen des Temperatur-Konzentrationsdiagramms ist am leichtesten zu verstehen, wenn wir uns mit Hilfe der Fig. 8 überlegen, wie die Kristallisation in den verschiedenen Feldern dieser Figur verläuft. Fig. 8 ist eine schematische Wiedergabe der Horizontalprojektion des Raumdiagramms Fig. 7b, in der die Kurven Ed und Ee mehr in die Mitte der Figur gerückt sind, weil sie dadurch übersichtlicher wird. Die Kurven sind in Fig. 8 mit denselben Buchstaben bezeichnet wie in Fig. 7. (Hinzugekommen sind nur die Schnittpunkte f, g und h der Linien aa mit den Projektionen der Kurven Ed, Ee und OF und die Schnittpunkte i der Projektionen der Linien EE mit den Projektionen der Kurven OF).

Wir wollen zuerst die Kristallisation einer Schmelze im Felde $d_1 f_1 h_3 F_3$, z. B. der Schmelze σ betrachten und wollen annehmen, dass sich keine Schichtkristalle bilden, sondern dass alle Konzentrationsunterschiede in den Kristallen sich immer durch Diffusion ausgleichen[1]).

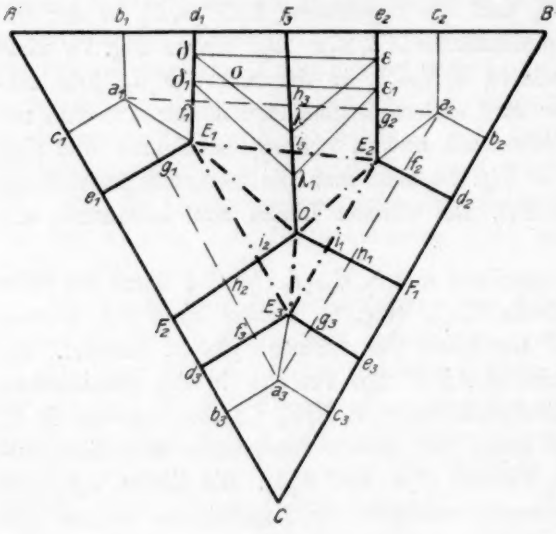


Fig. 8.

Wenn die Schmelze bis auf die Temperatur der ersten Kristallisationsfläche über dem Punkte σ abgekühlt ist, beginnt die Ausscheidung eines Mischkristalls, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt im Felde $A\,d_1\,E_1\,e_1$ dargestellt wird. Bei weiterer Abkühlung bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze [im allgemeinen auf einer krummen Bahn[2])] zur Kurve OF_3 hin, welche sie im Punkte λ erreicht, worauf die Ausscheidung von Mischkristallen der Reihe II neben der weitern Ausscheidung von Mischkristallen der Reihe I beginnt. Der Punkt λ ist der Schnittpunkt der Kurve OF_3 und der durch σ gelegten Erzeugenden der Regelfläche erster Art. Der Schnittpunkt δ der-

[1]) Bekanntlich kann man bei der Bildung von Mischkristallen zwei ideale Grenzfälle unterscheiden. In dem einen Grenzfalle — der Kristallisation erster Art — werden die ausgeschiedenen Mischkristalle von anders zusammengesetzten Schichten, durch welche keine Diffusion stattfindet, umhüllt. Ein Gleichgewicht besteht dann nur zwischen der äussersten, unendlich dünnen Schicht der Mischkristalle und der Schmelze. Im zweiten Grenzfalle — der Kristallisation zweiter Art — werden die Unterschiede in der Zusammensetzung der Kristallschichten so schnell durch Diffusion ausgeglichen, dass die Mischkristalle immer homogen sind, und die Schmelze immer mit dem ganzen Mischkristall im Gleichgewicht ist. Dass die Zusammensetzung der Schmelze in beiden Fällen ganz verschiedene Bahnen durchläuft, ist schon oft besprochen worden, und ich will daher nicht mehr näher darauf eingehen. In Wirklichkeit dürfte wohl die Kristallisation nach keiner dieser beiden Arten verlaufen, sondern sich bloss mehr oder weniger einer dieser Arten nähern.

[2]) Vgl. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 413 (1901); **52**, 513 (1905).

selben Erzeugenden mit der Kurve $E_1 d_1$ stellt die Zusammensetzung des Mischkristalls dar, welcher mit der Schmelze λ im Gleichgewicht ist. Denn die Erzeugenden der Regelfläche $d_1 F_3 O E_1$ sind ja die Konjugationslinien ($l_3 d_1$ in Fig. 3), welche die Schmelzen der Kurve $O F_3$ mit den mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Mischkristallen der Kurve $d_1 E_1$ verbinden. Auf der Konjugationslinie muss auch der Punkt σ liegen, denn in dem Moment, wo die Zusammensetzung der Schmelze die Kurve $O F_3$ erreicht, besteht das System nur aus den zwei Phasen λ und δ, und die Zusammensetzung dieser kann bekanntlich nur durch Punkte einer Geraden dargestellt werden, welche durch den Punkt führt, der die Zusammensetzung des ganzen Systems darstellt. In den Punkt λ gelangen ausser der Schmelze σ noch alle andern Schmelzen, deren ursprüngliche Zusammensetzung durch Punkte der Geraden $\delta\lambda$ dargestellt wird. Daher beginnt in allen diesen Schmelzen die Ausscheidung der zweiten Kristallart bei derselben Temperatur. In derselben Weise kann man von jeder beliebigen andern Horizontalen der Regelfläche $d_1 F_3 O E_1$ und von jeder beliebigen Horizontalen der fünf andern Regelflächen erster Art beweisen, dass in allen Schmelzen, deren ursprüngliche Zusammensetzungen durch Punkte einer und derselben Horizontalen dargestellt werden, die zweite Kristallisation bei einer und derselben Temperatur beginnt. Die Regelflächen erster Art kann man daher Kristallisationsflächen zweiter Art oder sekundäre Kristallisationsflächen nennen.

Wenn die Zusammensetzung der Schmelze die Kurve $O F_3$ erreicht hat, beginnt, wie schon erwähnt, die Ausscheidung eines Mischkristalls der Reihe II. Die drei koexistierenden Phasen werden jetzt durch die Ecken des Dreiecks $\delta\varepsilon\lambda$, welchem in Fig. 3 das Dreieck $d_1 e_2 l_3$ entspricht, dargestellt. Bei fallender Temperatur bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze auf $F_3 O$ nach O hin, und zugleich bewegen sich die Zusammensetzungen der Mischkristalle auf $d_1 E_1$ und $e_2 E_2$ nach E_1 und E_2 hin. Die Masse der Schmelze nimmt dabei ab, und die Massen der Mischkristalle nehmen zu. Der letzte Rest der Schmelze (λ_1) verschwindet, wenn die Punkte, welche die Zusammensetzung der Mischkristalle darstellen, so weit vorgerückt sind, dass ihre Verbindungslinie $\delta_1 \varepsilon_1$ durch den Punkt σ geht, weil dann die koexistierenden Phasen nicht mehr durch die Ecken eines Dreiecks, sondern nur noch durch Punkte einer Geraden dargestellt werden können. Die Zusammensetzung λ_1 wird der letzte Rest aller Schmelzen haben, deren Zusammensetzung vor dem Beginn der Kristallisation durch Punkte der Geraden $\delta_1 \varepsilon_1$ dargestellt wurde. Daher wird die Kristallisation dieser Schmelzen bei

derselben Temperatur beendet. Die Linie $\delta_1\varepsilon_1$ entspricht der Linie d_1e_2 in den Figg. 3 und 4. Sie ist also eine Horizontale der Regelfläche zweiter Art $d_1e_2E_2E_1$. In derselben Weise kann man von jeder beliebigen andern Horizontalen der Regelfläche $d_1e_2E_2E_1$ und von jeder beliebigen Horizontalen der beiden andern Regelflächen zweiter Art beweisen, dass die Kristallisation aller Mischungen, deren Gesamtzusammensetzung durch Punkte einer und derselben Horizontalen dargestellt wird, bei derselben Temperatur beendet sein muss. Beim Erhitzen fangen alle Mischungen, deren Zusammensetzungen durch eine und dieselbe Horizontale einer Regelfläche zweiter Art dargestellt werden, bei derselben Temperatur an zu schmelzen. Daher kann man die Regelflächen zweiter Art auch Schmelzflächen zweiter Art nennen.

Bei weiterer Abkühlung bewegen sich die Zusammensetzungen der Mischkristalle auf den Entmischungsflächen $d_1E_1a_1b_1$ und $E_2a_2c_2e_2$ abwärts.

Die Kristallisation der Schmelzen im Konzentrationsgebiet $E_1f_1h_3i_3$ verläuft zunächst ganz ebenso wie im Felde $d_1f_1h_3F_3$. Nachdem die ganze Schmelze kristallisiert ist, bewegen sich auch hier die Zusammensetzungen der Mischkristalle anfangs auf den Entmischungsflächen $E_1a_1b_1d_1$ und $E_2a_2c_2e_2$ abwärts. Schliesslich gelangen sie aber auf die Kurven E_1a_1 und E_2a_2, welche die Zusammensetzungen der Mischkristalle der Reihen I und II angeben, die mit Mischkristallen der Reihe III, deren Zusammensetzung durch die Kurve E_3a_3 dargestellt wird, im Gleichgewicht sind. Es beginnt daher jetzt eine Bildung der Kristallart III aus I und II. Wie leicht einzusehen, beginnt die Bildung der Kristallart III in allen Gemengen aus I und II — nicht nur im Konzentrationsgebiet $E_1f_1h_3i_3$, sondern in allen vier Teilen des Feldes $a_1a_2E_2E_1$ —, deren Zusammensetzungen durch Punkte einer und derselben Horizontalen der Regelfläche $a_1a_2E_2E_1$ dargestellt werden, bei derselben Temperatur. Die Regelflächen $a_2a_3E_3E_2$ und $a_3a_1E_1E_3$ stellen die Temperaturen dar, bei welchen die Bildung der Kristallart I aus II und III und der Kristallart II aus III und I beginnt. Daher kann man die Regelflächen dritter Art auch Entmischungsflächen zweiter Art nennen.

In den Schmelzen des Konzentrationsgebiets E_1i_3O beginnt ebenso wie im Felde $d_1E_1i_3F_3$ nach der primären Kristallisation von I bei der Temperatur der ersten Regelfläche die sekundäre Kristallisation von II und I. Da die ursprüngliche Schmelze aber eine grössere Menge der Komponente C enthält, als zur Bildung der Mischkristalle E_1 und E_2 nötig ist, so gelangt die Zusammensetzung der Schmelze zuletzt in den

Punkt O, und es scheidet sich neben den Mischkristallen E_1 und E_2 noch der Mischkristall E_3 der Reihe III aus. Den Punkt O nennt man einen ternären eutektischen Punkt. Nachdem alles kristallisiert ist, bewegen sich die Konzentrationen der drei Mischkristalle auf den Kurven E_1a_1, E_2a_2 und E_3a_3 abwärts.

In den eutektischen Punkt 0 gelangen ausser den Schmelzen des Feldes E_1Oi_3 noch alle Schmelzen, deren Zusammensetzungen durch Punkte der andern fünf Felder des Dreiecks $E_1E_2E_3$ dargestellt werden. Das Dreieck $E_1E_2E_3$ wird daher eutektische Ebene genannt.

In den Konzentrationsgebieten $Ad_1E_1e_1$, $Bd_2E_2e_2$ und $Cd_3E_3e_3$ bildet sich nur eine Kristallart aus der Schmelze, und die Schmelzflächen erster Art geben die Temperaturen an, bei welchen die Kristallisation der Schmelze beendet ist. In den Feldern $Ab_1a_1c_1$, $Bb_2a_2c_2$ und $Cb_3a_3c_3$ bleibt der Kristall bei der weitern Abkühlung (bis zur Temperatur der Basis der Fig. 7a) homogen. Aus den homogenen Mischkristallen der drei Konzentrationsgebiete $abdf$ und der drei Konzentrationsgebiete $aceg$ scheiden sich, wenn sie sich bis auf die Temperatur der Entmischungsfläche erster Art abgekühlt haben, Mischkristalle einer andern Reihe aus, deren Zusammensetzung durch die gegenüberliegende Entmischungsfläche bestimmt wird. Aus den Kristallen des Feldes $a_1b_1d_1f_1$ z. B. scheiden sich Kristalle des Feldes $a_2c_2e_2g_2$ aus. In den drei Konzentrationsgebieten Eaf verläuft die Kristallisation und Entmischung anfangs ganz ebenso wie in den benachbarten Feldern $abdf$ und $aceg$. Später aber gelangt die Zusammensetzung der Mischkristalle noch auf die Entmischungsfläche zweiter Art, und es beginnt die Ausscheidung der dritten Kristallart.

Wie aus Fig. 7 zu ersehen ist, haben alle drei Zweistoffsysteme eutektische Punkte. Sie kristallisieren also nach dem Typus 5 von Bakhuis Roozeboom[1]).

Ein Spezialfall des Typus I, 1 ist der schon früher von A. v. Vegesack und mir[2]) als Fall II, 1 der Dreistoffsysteme mit binären Mischkristallen beschriebene Typus.

Thermische Untersuchung.

Wie die Abkühlungskurven von Mischungen aus den verschiedenen Konzentrationsgebieten der Fig. 7b aussehen müssen, wenn die Kristallisation nach der zweiten Art (d. h. mit sehr grosser Diffusionsgeschwindigkeit) verläuft, ist leicht zu finden. Um die Form der Ab-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 385—412 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 276—279 (1907).

kühlungskurve einer gegebenen Mischung zu bestimmen, muss man in dem Punkt der Basis des Temperaturkonzentrationsprismas, welcher die Zusammensetzung der Mischung darstellt, eine Senkrechte errichten. Die Schnittpunkte der Senkrechten mit den Kristallisations- und Entmischungsflächen beider Arten geben die Temperaturen der nach unten konvexen Knicke auf den Abkühlungskurven an (wenn die Abszissen die Zeit und die Ordinaten die Temperatur darstellen), da die genannten Flächen Temperaturen darstellen, bei welchen die Bildung einer neuen Kristallart beginnt, und die Abkühlung infolgedessen verlangsamt wird. Die Schnittpunkte der Senkrechten mit den Schmelzflächen beider Arten geben die Temperaturen der nach oben konvexen Knicke auf den Abkühlungskurven an, weil sie die Temperaturen darstellen, bei welchen die Bildung einer oder zweier Kristallarten beendet ist, und die Abkühlungsgeschwindigkeit zunimmt. Bei der eutektischen Temperatur haben die Abkühlungskurven ein horizontales Stück (Haltepunkt).

Auf die sogenannten „Schnittdiagramme“ [1]) will ich hier nicht näher eingehen, da ihre Konstruktion nach einem gegebenen Temperaturkonzentrationsdiagramm nicht schwer ist, und auch die Konstruktion eines räumlichen Gleichgewichtsdiagramms aus experimentell gefundenen Schnittdiagrammen wäre ganz einfach, wenn die Kristallisation tatsächlich nach der zweiten Art verliefe. Bei Laboratoriumsversuchen wird aber die Kristallisation wahrscheinlich nie nach der zweiten Art verlaufen, sondern sich immer mehr oder weniger der ersten Art nähern, und das aus Abkühlungskurven (oder aus dilatometrischen Beobachtungen) konstruierte Temperaturkonzentrationsdiagramm kann dann vom wahren Gleichgewichtsdiagramm stark abweichen.

Um festzustellen, in welcher Weise das Diagramm deformiert werden kann, wollen wir uns zunächst überlegen, wie es bei der Kristallisation erster Art aussehen muss. Das Diagramm, welches die Kristallisation erster Art darstellt, wollen wir das Diagramm erster Art nennen, zum Unterschiede vom Gleichgewichtsdiagramm, welches man auch das Diagramm zweiter Art nennen kann.

Die beobachtete Lage der primären Kristallisationsfläche hängt selbstverständlich nicht von der Diffusionsgeschwindigkeit ab. Die sekundäre Kristallisationsfläche hat aber im Diagramm erster Art eine

[1]) Wenn man eine Reihe von Mischungen, deren Zusammensetzungen im Konzentrationsdiagramm durch Punkte einer Geraden dargestellt werden, thermisch (oder dilatometrisch) untersucht, so können die Resultate in einer Ebene (Temperaturkonzentrationsebene) graphisch dargestellt werden. Ein solches Diagramm nennt man ein Schnittdiagramm.

ganz andere Form als im oben beschriebenen Diagramm zweiter Art, wie folgende Betrachtung zeigt.

Bei der Kristallisation erster Art bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelzen auf gekrümmten Bahnen[1]), die auf den primären Kristallisationsflächen von den Ecken des Prismas zu den Kurven OF laufen. In Fig. 9, in der nur ein Teil des Konzentrationsdreiecks wiedergegeben ist, sind die ausgezogenen Kurven Am, An, Ao, Ap und Aq Horizontalprojektionen möglicher Kristallisationsbahnen[2]). Die Kurven OF_3 und OF_2 bedeuten ebenso wie früher die Grenzkurven des Gebiets der primären Ausscheidung der Kristallart I. In den Punkt m gelangen alle Schmelzen, deren ursprüngliche Zusammensetzung durch Punkte der Kurve Am dargestellt wird, und bei der Temperatur des Punkts m beginnt in allen diesen Schmelzen die sekundäre Ausscheidung der Kristallart II neben I. Auch in allen andern Schmelzen, deren ursprüngliche Zusammensetzungen durch Punkte einer und derselben Kristallisationsbahn dargestellt werden, beginnt die sekundäre Kristallisation bei einer und derselben Temperatur. In allen Schmelzen, z. B. deren Anfangskonzentrationen auf der Kurve An liegen, beginnt die sekundäre Kristallisation bei der Temperatur des Punkts n.

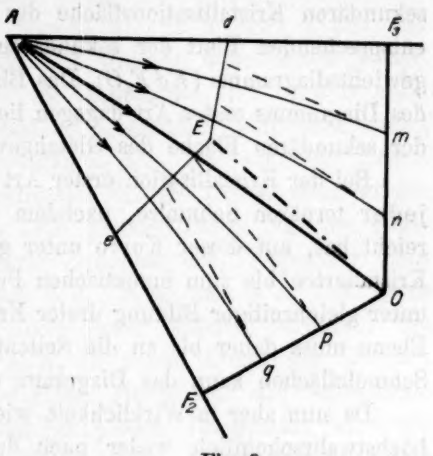


Fig. 9.

Die Projektionen der Kristallisationsbahnen sind also zugleich Projektionen von Isothermen der zweiten Kristallisationsfläche[3]).

Ebenso wie im Diagramm zweiter Art besteht natürlich auch im Diagramm erster Art die sekundäre Kristallisationsfläche aus sechs Blättern. Jedes Blatt schneidet eine Kante des Prismas, eine Seitenfläche des Prismas in der bis zur Prismakante verlängerten binären

[1]) Vgl. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 413 (1901); **52**, 521 (1905).

[2]) Die Kristallisationsbahnen brauchen nicht immer nur nach einer Seite gekrümmt zu sein, sondern sie können auch Wendepunkte haben.

[3]) Im Raume liegen natürlich die Kristallisationsbahnen auf der ersten Kristallisationsfläche über den Isothermen der zweiten Kristallisationsfläche; nur ihre Projektionen fallen zusammen.

eutektischen Horizontalen, zwei Blätter der primären Kristallisationsfläche und ein anderes Blatt der sekundären Kristallisationsfläche in einer Kurve des univarianten Gleichgewichts (OF), und die eutektische Ebene und ein drittes Blatt der sekundären Kristallisationsfläche in einer Kurve OA.

Die gestrichelten Geraden in Fig. 9 sind Projektionen von Isothermen der sekundären Kristallisationsfläche des Gleichgewichtsdiagramms. Wie aus der Figur zu ersehen ist, liegt das Blatt AF_3OA der sekundären Kristallisationsfläche des Diagramms erster Art über dem entsprechenden Blatt der sekundären Kristallisationsfläche des Gleichgewichtsdiagramms (EdF_3O). Das Blatt AF_2OA der sekundären Fläche des Diagramms erster Art dagegen liegt unter dem entsprechenden Blatt der sekundären Fläche des Gleichgewichtsdiagramms (EeF_2O).

Bei der Kristallisation erster Art bewegt sich die Zusammensetzung jeder ternären Schmelze, nachdem sie eine der drei Kurven OF erreicht hat, auf dieser Kurve unter gleichzeitiger Ausscheidung zweier Kristallarten bis zum eutektischen Punkte 0, wo der Rest der Schmelze unter gleichzeitiger Bildung dreier Kristallarten erstarrt. Die eutektische Ebene muss daher bis an die Seitenflächen des Prismas reichen, und Schmelzflächen kann das Diagramm erster Art nicht enthalten.

Da nun aber in Wirklichkeit, wie schon erwähnt, die Kristallisation höchstwahrscheinlich weder nach der ersten, noch nach der zweiten Art, sondern nach einer zwischen diesen beiden liegenden Art verläuft, so werden die Flächen und Kurven in dem nach Abkühlungskurven konstruierten Diagramm eine mittlere Lage zwischen den Flächen und Kurven der Diagramme erster und zweiter Art einnehmen.

Die beobachtete erste Schmelzfläche wird unter der ersten Schmelzfläche des Gleichgewichtsdiagramms liegen, und die Kurven, in denen sie die sekundäre Kristallisationsfläche schneidet, werden der Prismakante näher liegen, als die Kurven Ed und Ee im Gleichgewichtsdiagramm. Die beobachtete zweite Schmelzfläche wird auch tiefer liegen als dieselbe Fläche im Gleichgewichtsdiagramm. Die eutektische Ebene wird im beobachteten Diagramm näher an die Seitenflächen des Prismas heranreichen als im Gleichgewichtsdiagramm.

Daher muss man, um das wahre Gleichgewichtsdiagramm zu erhalten, die Resultate der thermischen Untersuchung unter Benutzung anderer, z. B. mikroskopischer Untersuchungsmethoden korrigieren. Wie man durch mikroskopische Untersuchung thermisch verschieden behandelter Proben die Lage verschiedener Gleichgewichtskurven feststellen kann, ist schon in vielen Experimentalarbeiten über Zweistoff-

systeme (besonders in metallographischen Arbeiten) beschrieben, und ich will hier nicht näher darauf eingehen, wie man diese Methoden auf Dreistoffsysteme anzuwenden hat.

Andere Typen der ersten Gruppe.

Der eben beschriebene Typus ist, wie schon früher erwähnt, nicht der einzige mögliche Typus eines Dreistoffsystems mit ternärem Eutektikum, sondern es sind noch sehr viel andere Fälle denkbar, von denen ich hier zwei kurz besprechen will.

In einem dieser Fälle haben ebenso wie im vorigen Typus alle Zweistoffsysteme eutektische Punkte. Ich will ihn daher einen Nebentypus des Falls I, 1 nennen. Wie im Haupttypus I, 1 berührt auch hier die ζ_l-Fläche den Kristallmantel bei steigender Temperatur zuerst in einem Punkt des Dreikristalldreiecks $a_1' a_2' a_3'$ und schneidet darauf dieses Dreieck. Die Fläche der zerstreuten Energie besteht dann wieder aus 13 Blättern, wie wir es schon oben gesehen haben (vgl. die Horizontalprojektion Fig. 3). Bei weiterer Zunahme der Temperatur kann die ζ_l-Fläche, bevor sie die Seiten $a_1' a_2'$, $a_2' a_3'$ und $a_1' a_3'$ der Zweiphasenflächen berührt, andere Punkte dieser Flächen berühren. Sie kann z. B. die Zweiphasenfläche $K_1 K_2$ in einem Punkt der Geraden $b_1' c_2'$, d. h. in der Berührungslinie dieser Fläche und der Seitenfläche des Prismas, berühren. Bei weiter steigender Temperatur wird die ζ_l-Fläche die Zweiphasenfläche $K_1 K_2$ schneiden. Durch Abrollen einer zweifach berührenden Ebene erhält man dann zwei neue Zweiphasenflächen und ein neues Dreiphasendreieck. Die Horizontalprojektionen dieser Flächen sieht man in Fig. 10. Die Kurven hi und ik sind die Projektionen der Berührungskurven der neuen Zweiphasenflächen und der ζ_l-Fläche. Das Feld hik ist ein neues Konzentrationsgebiet ungesättigter Flüssigkeiten. Wir wollen es L_2 nennen zum Unterschiede vom Flüssigkeitsfelde $l_1 l_2 l_3$, welches wir L_1 nennen wollen. Das Feld $bfih$ ist die Projektion der Zweiphasenfläche $L_2 K_1$, $cgik$ ist die Projektion der Zweiphasenfläche $L_2 K_2$ und fgi die Projektion des Dreiphasendreiecks $L_2 K_1 K_2$.

Mit steigender Temperatur nähern sich die Dreiecke del_3 und fgi einander, und bei einer gewissen Temperatur fallen sie in einer Geraden zusammen. Für diese Temperatur gilt die Fig. 11. In M sind die Ecken i und l_3, in m die Ecken d und f und in n die Ecken g und e zusammengefallen. Bei noch weiterer Temperaturzunahme verschmelzen die Flüssigkeitsfelder L_1 und L_2 miteinander, und von jetzt an verändern sich die Isothermen wie im vorigen Typus.

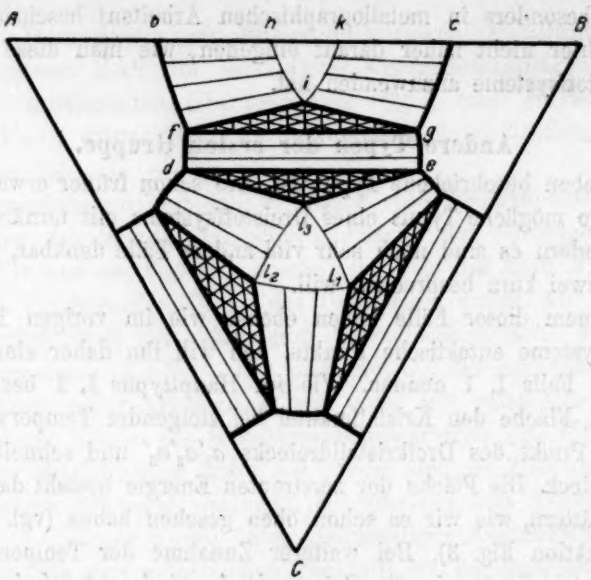


Fig. 10.

Fig. 12 zeigt die Horizontalprojektionen der wichtigsten Kurven des Temperaturkonzentrationsdiagramms. Die Kurven sind hier alle ebenso bezeichnet wie in Fig. 7. Die Pfeile geben die Richtungen an,

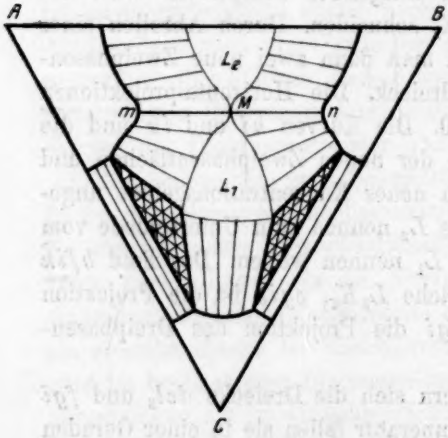


Fig. 11.

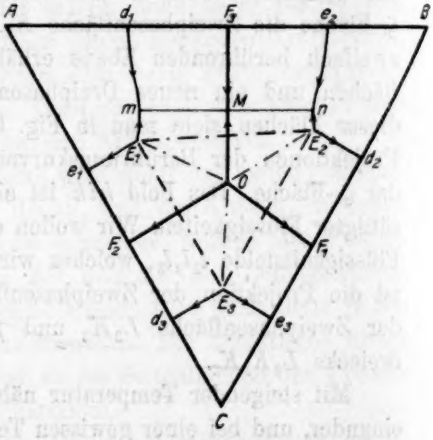


Fig. 12.

in welcher sich die Dreiphasendreiecke bei steigender Temperatur bewegen. Die Regelflächen im Konzentrationsgebiet $d_1 E_1 O E_2 e_2$ werden von den Seiten der Dreiecke fgi und del_3 der Fig. 10 beschrieben. Ihre Ecken gleiten dabei längs den Kurven OF_3, $E_1 d_1$ und $E_2 e_2$. Wenn

man im Auge behält, dass diese Kurven in M, m und n Temperaturmaxima haben, so sind die Formen der Regelflächen leicht zu finden. In den Konzentrationsgebieten $d_2E_2OE_3e_3$ und $d_3E_3OE_1e_1$ kommen natürlich ganz dieselben Regelflächen vor wie in den entsprechenden Konzentrationsgebieten der Fig. 7.

Es sind noch sehr viele Typen möglich, in denen in gewissen Temperaturintervallen zwei oder mehr Flüssigkeitsgebiete vorkommen, weil ja, wie schon in der Einleitung erwähnt, die ζ_l-Fläche die einzelnen Teile des Kristallmantels in sehr verschiedener Reihenfolge berühren und schneiden kann. Eine Beschreibung noch anderer solcher Typen würde aber zu weit führen.

Typus I, 2.

Beim Typus I, 1 wurden die Dreiphasendreiecke lde durch Änderungen der Temperatnr stets so verschoben, dass die Tangente der von der Ecke l beschriebenen Bahn die Seite de zwischen den Punkten d und e schnitt, wie es in Fig. 13a dargestellt ist, wo die gestrichelte Kurve die Bahn der Ecke l darstellt. Bei dieser Lage der Tangente reagieren die drei Phasen miteinander nach der Gleichung:

Mischkristall d + Mischkristall e = Schmelze l.

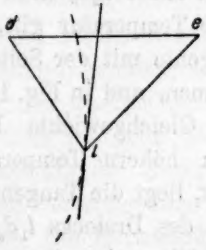


Fig. 13a.

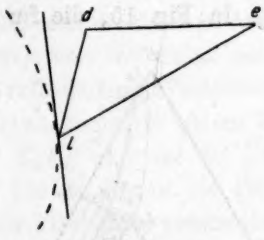


Fig. 13b.

Es ist aber auch denkbar, dass die Formen der ζ_K-Flächen und der ζ_l-Fläche bei zunehmender Temperatur sich so verändern, dass die Bahntangente sich immer mehr der Seite ld oder le nähert und schliesslich aus dem Dreieck hinaustritt (siehe Fig. 13b). Die drei Phasen reagieren dann miteinander nach der Gleichung:

Mischkristall d = Mischkristall e + Schmelze l.

Das Dreieck 13a wollen wir Dreiphasendreieck erster Art und das Dreieck 13b Dreiphasendreieck zweiter Art nennen[1]).

[1]) Beide Arten von Dreiphasendreiecken sind schon sehr eingehend von N. Parravano und G. Sirovich besprochen [Gazz. chim. ital. 41, I, 428 ff. (1911)].

Die Figg. 14 bis 16 zeigen einige Isothermen eines Dreistoffsystems, in welchem ein Dreiphasendreieck erster Art in ein Dreieck zweiter Art übergeht. Die gestrichelten Kurven geben die Bahnen der Punkte l_1,

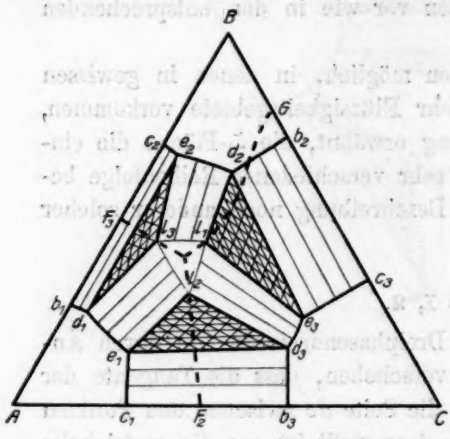


Fig. 14.

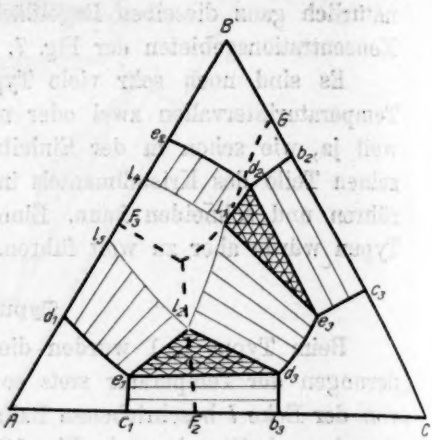


Fig. 15.

l_2 und l_3 an. Fig. 14 stellt die Gleichgewichte bei einer Temperatur dar, die nur wenig über der ternären eutektischen Temperatur liegt. Die Tangente der Bahn von l_1 schneidet die Linie d_2e_3 noch zwischen d_2 und e_3. In Fig. 15, die für eine höhere Temperatur gilt, fällt die Tangente mit der Seite l_1d_2 zusammen, und in Fig. 16, welche die Gleichgewichte bei einer noch höhern Temperatur darstellt, liegt die Tangente ausserhalb des Dreiecks $l_1d_2e_3$.

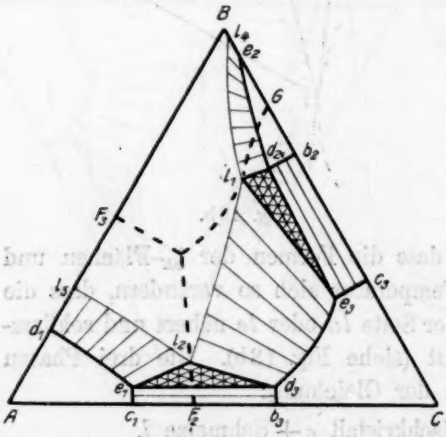


Fig. 16.

Mit noch weiter zunehmender Temperatur nähert sich die Flüssigkeitskurve l_1l_4 immer mehr dem Punkte G, die Mischkristallkurve d_2e_2 dem Punkte b_2 und der Punkt e_3 dem Punkte c_3. Bei einer gewissen Temperatur — der Übergangstemperatur des Zweistoffsystems BC — schrumpft die Kurve l_1l_4 zum Punkt G und die Kurve d_2e_2 zum Punkt b_2 zusammen. Bei derselben Temperatur fällt der Punkt e_3 mit dem Punkt c_3 zusammen.

Da der Punkt G, welcher die Zusammensetzung der Schmelze, die mit den Mischkristallen b_2 und c_3 im Gleichgewicht ist, darstellt, nicht zwischen b_2 und c_3 liegt, hat das Zweistoffsystem BC keinen eutektischen Punkt, sondern einen Übergangspunkt (Roozebooms Typus 4).

Auf das räumliche Temperaturkonzentrationsdiagramm des Typus I, 2 will ich nicht näher eingehen, da wir im nächsten Kapitel noch andere Dreistoffsysteme mit Dreiphasendreiecken zweiter Art kennen lernen werden, und die Regelflächen, welche durch die Seiten eines Dreiphasendreiecks zweiter Art erzeugt werden, dort besprochen werden sollen.

Eine Besprechung der Nebentypen des Typus I, 2 mit zwei oder mehr Flüssigkeitsgebieten, sowie eine Ableitung noch weiterer Haupttypen der ersten Gruppe, in welchen zwei oder alle drei Dreiphasendreiecke erster Art in Dreiecke zweiter Art übergehen, und infolgedessen zwei oder drei Zweistoffsysteme nach dem Typus 4 von Bakhuis Roozeboom kristallisieren, würde zu weit führen. Ich muss daher die Untersuchung dieser Typen dem Leser überlassen.

Kapitel II.

Systeme mit nonvariantem Gleichgewicht zweiter Art.

(Systeme mit einer Übergangsebene erster Art.)

Die Figg. 17, 18 und 19 stellen Horizontalprojektionen der Potentialkonzentrationsdiagramme eines Dreistoffsystems mit einem nonvarianten Gleichgewicht zweiter Art bei drei verschiedenen Temperaturen dar. Die ζ_l-Fläche hat hier den Kristallmantel zuerst in einem Punkt der Berührungslinie der Zweiphasenfläche K_2K_3 und der $BC\zeta$-Ebene berührt, und bei steigender Temperatur hat sie darauf die Fläche K_2K_3 geschnitten. Die Horizontalprojektion der Fläche der zerstreuten Energie hat dann die in Fig. 17 wiedergegebene Form. $l_1l_4l_5$ ist das Flüssigkeitsfeld, $d_1e_2l_1l_4$ und $e_1e_3l_1l_5$ sind die Zweiphasengebiete fest-flüssig, und das Dreieck $l_1e_2e_3$ ist ein Dreiphasengebiet. Die übrigen Felder sind ebenso bezeichnet wie die analogen Felder in Fig. 1. Ihre Bedeutung dürfte daher wohl ohne besondere Erklärung verständlich sein. Bei der Temperatur der Fig. 17 liegen noch alle Teile der ζ_l-Fläche höher als die Dreikristallebene. Bei steigender Temperatur nähert sich die ζ_l-Fläche immer mehr dieser Ebene und berührt sie schliesslich bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts. Für diese Temperatur gilt Fig. 18. P ist die Projektion des Berührungspunkts. Die beiden Dreiphasendreiecke der Fig. 17 haben sich hier zum Vierphasenviereck $E_1E_2E_3P$ vereinigt.

Bei einer weitern Erhöhung der Temperatur schneidet die ζ_1-Fläche die Dreikristallebene, und es entstehen zwei neue Dreiphasendreiecke ($l_2 e_2 d_2$ und $l_3 e_3 d_3$ in Fig. 19) und eine neue Zweiphasenfläche $K_1 L$ ($l_2 l_3 d_3 d_2$ in Fig. 19).

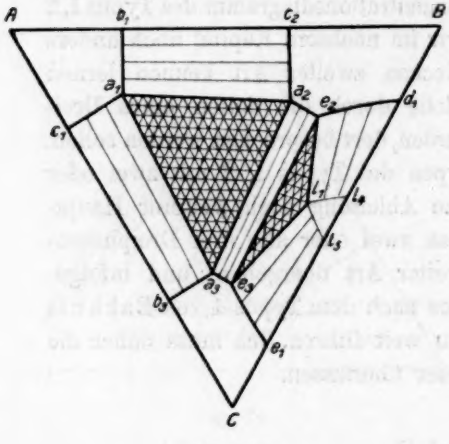


Fig. 17.

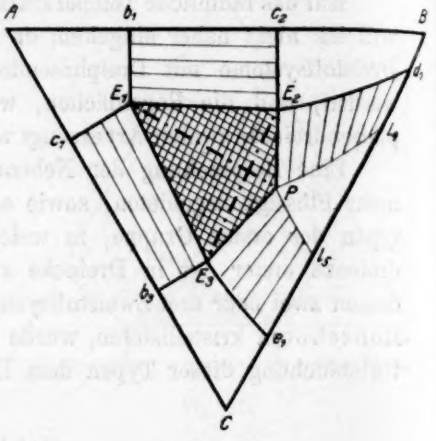


Fig. 18.

Mit zunehmender Temperatur bewegt sich das Dreieck $l_2 d_2 e_2$ zur Seite AB und das Dreick $l_3 d_3 e_3$ nach der Seite AC hin. Jedes der beiden Dreiecke kann sich dabei auf drei verschiedene Arten bewegen:

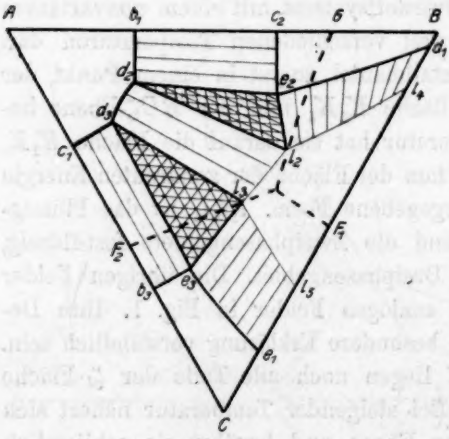


Fig. 19.

a) als Dreieck erster Art (d. h. die Tangente der Bahn der Ecke l schneidet die Seite de),

b) als Dreieck zweiter Art, wobei die Bahntangente zwischen le und BC liegt, und

c) ist es noch denkbar, dass die Bahntangente eines Dreiecks zweiter Art zwischen den Seiten $l_2 d_2$ und $l_3 d_3$ liegt.

Durch Kombination dieser drei Bewegungsarten erhält man folgende sechs Haupttypen von Dreistoffsystemen der zweiten Gruppe.

1. Beide Dreiecke bewegen sich wie unter a angegeben. Alle drei Zweistoffsysteme haben eutektische Punkte.

2. Beide Dreiecke bewegen sich wie unter b angegeben. Die Zwei-

stoffsysteme AB und BC haben Übergangspunkte. Der Schmelzpunkt der Komponente A liegt höher als die Schmelzpunkte von B und C. Das Zweistoffsystem BC hat hier ebenso wie im vorigen und den vier folgenden Typen einen eutektischen Punkt.

3. Ein Dreieck bewegt sich wie unter a, das andere wie unter b angegeben. Dieser Fall ist in Fig. 19 dargestellt, wo die gestrichelten Kurven GP und F_2P die Projektionen der Bahnen, auf welchen sich die Ecken l_2 und l_3 bewegen, bedeuten. Das Zweistoffsystem AC hat einen eutektischen Punkt, und das System AB einen Übergangspunkt. A schmilzt bei einer höhern Temperatur als B.

4. Ein Dreieck bewegt sich wie unter a, das andere wie unter c angegeben. Wir haben hier ebenso wie im vorigen Falle zwei binäre Systeme mit Eutektikum und ein System mit einem Übergangspunkt. In diesem letztern Zweistoffsystem ist jedoch A die niedriger schmelzende Komponente.

5. Ein Dreieck bewegt sich wie unter b, das andere wie unter c angegeben. Die Systeme AB und AC haben Übergangspunkte. Der Schmelzpunkt von A liegt zwischen den Schmelzpunkten von B und C.

6. Endlich kann man noch, obgleich es vielleicht nicht sehr wahrscheinlich ist, dass solche Systeme in der Natur vorkommen, ein Diagramm konstruieren, in welchem sich beide Dreiphasendreiecke, wie unter c angegeben, bewegen. Die Zweistoffsysteme AB und AC haben Übergangspunkte. Der Schmelzpunkt von A liegt tiefer als die Schmelzpunkte von B und C.

Eine Besprechung aller sechs Typen würde zu weit führen. Daher will ich mich auf eine Betrachtung des dritten Typus beschränken.

In diesem Typus bewegen sich das Dreieck $l_2e_2d_2$ und das Zweiphasenfeld $l_2l_4d_1e_2$ der Fig. 19 ebenso wie die Felder $l_1d_2e_3$ und $l_1l_4e_2d_2$ der Fig. 16. Daher will ich nicht mehr näher auf die Veränderungen der Isothermaldiagramme eingehen, sondern wende mich gleich der Beschreibung des

Temperaturkonzentrationsdiagramms

zu, welches, wie schon im ersten Kapitel beschrieben wurde, aus den Isothermaldiagrammen abgeleitet werden kann. Fig. 20a ist eine perspektivische Abbildung des Diagramms, und Fig. 20b die Horizontalprojektion.

Ebenso wie im Diagramm des Typus I, 1 wird hier jeder der drei Zustandsräume der homogenen Mischkristalle von den Zweiphasenräumen durch eine Schmelzfläche und zwei Entmischungsflächen getrennt, und

der Zustandsraum der homogenen Schmelzen wird durch eine dreiblätterige Kristallisationsfläche nach unten abgegrenzt. Die Schmelzflächen erster Art sind die schraffierten Flächen $A'fE_1d_3$ und $B'd_1E_2g$ und die nicht schraffierte Fläche $C'e_3E_3e_1$. Entmischungsflächen erster Art sind die Flächen $E_1a_1c_1d_3$, $E_3a_3b_3e_3$, $E_3a_3c_3e_1$, $E_2a_2b_2d_1$, $E_2a_2c_2g$ und die in Fig. 20a nicht sichtbare Fläche $E_1a_1b_1f$. Die drei Blätter der primären Kristallisationsfläche schneiden sich gegenseitig in den Kurven PF_1, PF_2 und PG und die Seitenflächen des Prismas in den Kristallisationskurven der Zweistoffsysteme $A'G$, GB', $B'F_1$, F_1C', $C'F_2$ und F_2A'.

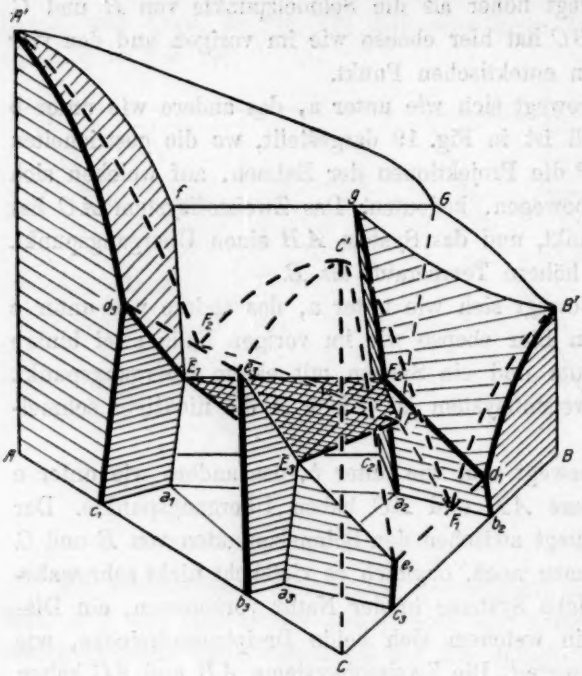


Fig. 20a.

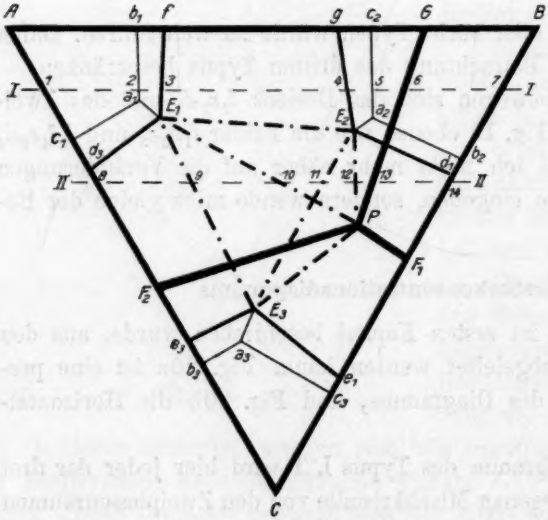


Fig. 20b.

Die doppelt schraffierte Fläche $E_1E_2E_3P$ ist die Ebene des nonvarianten Gleichgewichts. Sie wird auch Übergangsebene erster Art genannt.

Die Regelflächen, welche die Zwei- und

Dreiphasenräume voneinander trennen, sind hier zum Teil komplizierter als beim Typus I, 1.

Wir haben hier zunächst:

1. vier sekundäre Kristallisationsflächen, $d_3F_2PE_1d_3$, $F_2e_3E_3PF_2$, $E_3PF_1e_1E_3$ und $PE_2d_1F_1P$,

2. zwei Schmelzflächen zweiter Art, $d_3e_3E_3E_1d_3$ und $E_3E_2d_1e_1E_3$.

Diese beiden Arten von Regelflächen werden durch die Seiten der Dreiphasendreiecke erster Art erzeugt. Sie unterscheiden sich von den Regelflächen des Typus 1 der ersten Gruppe nur dadurch, dass einige von ihnen, nämlich die Flächen $E_3PF_1e_1E_3$, $PE_2d_1F_1P$ und $E_3E_2d_1e_1E_3$, tiefer als die Vierphasenebene liegen, während im Diagramm des Typus I, 1 alle Regelflächen erster und zweiter Art höher liegen als die Ebene des nonvarianten Gleichgewichts.

3. Ferner haben wir drei Entmischungsflächen zweiter Art $E_1E_2a_2a_1E_1$, $E_2E_3a_3a_2E_2$ und $E_3E_1a_1a_3E_3$. Sie werden durch die Seiten des Dreikristalldreiecks $a_1a_2a_3$ erzeugt. Regelflächen dieser Art haben wir auch schon beim Typus I, 1 kennen gelernt.

Das Diagramm des Typus II, 3 enthält aber noch die folgenden drei neuen Arten von Regelflächen, welche von den Seiten des Dreiphasendreiecks zweiter Art ($l_2d_2c_2$ in Fig. 19), welches parallel zur Basis des Prismas längs der Kurven PG, E_1f und E_2g gleitet, beschrieben werden.

4. Die Regelfläche vierter Art wird von der Dreiecksseite d_2l_2, welche längs den Kurven PG und E_1f gleitet, beschrieben. Sie schneidet die Vierphasenebene in der Diagonale E_1P, die Seitenfläche $A'ABB'$ in der Übergangshorizontale Gf, zwei Blätter der primären Kristallisationsfläche in der Kurve GP und eine Schmelzfläche und eine Entmischungsfläche erster Art in der Kurve E_1f.

5. Die Regelfläche fünfter Art wird von der Dreiecksseite l_2e_2, welche längs den Kurven PG und E_2g gleitet, beschrieben. Sie schneidet die Vierphasenebene in der Geraden E_2P, die Ebene $A'ABB'$ in der Geraden gG, die primäre Kristallisationsfläche und die Regelfläche vierter Art in der Kurve GP und eine Schmelzfläche und eine Entmischungsfläche erster Art in der Kurve gE_2.

6. Die Regelfläche sechster Art wird von der Dreiecksseite d_2e_2, welche längs den Kurven E_1f und E_2g gleitet, erzeugt. Sie schneidet die Vierphasenebene in der Geraden E_1E_2, die Ebene $A'ABB'$ in der Geraden fg, die Schmelzfläche $A'fE_1d_3$, die Entmischungsfläche $E_1a_1b_1f$ und die Regelfläche vierter Art in der Kurve fE_1 und die Schmelzfläche $B'd_1E_2g$, die Entmischungsfläche $E_2a_2c_2g$ und die Regelfläche fünfter Art in der Kurve gE_2.

Die Bedeutung der drei zuletzt genannten Regelflächen ist am leichtesten durch eine Beschreibung der Kristallisation zweiter Art im Konzentrationsgebiet fE_1PG zu erklären. Wir benutzen dazu die Fig. 21, welche eine schematische Wiedergabe eines Teils der Fig. 20b ist. Wir wollen zuerst die Kristallisation der Schmelze δ im Felde fE_1E_2g betrachten. Bei der durch die primäre Kristallisationsfläche über dem Punkte δ dargestellten Temperatur beginnt die Ausscheidung eines Mischkristalls der Reihe I. Bei fallender Temperatur bewegt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls auf der Fläche $A'd_3E_1f$ (vgl. Fig. 20),

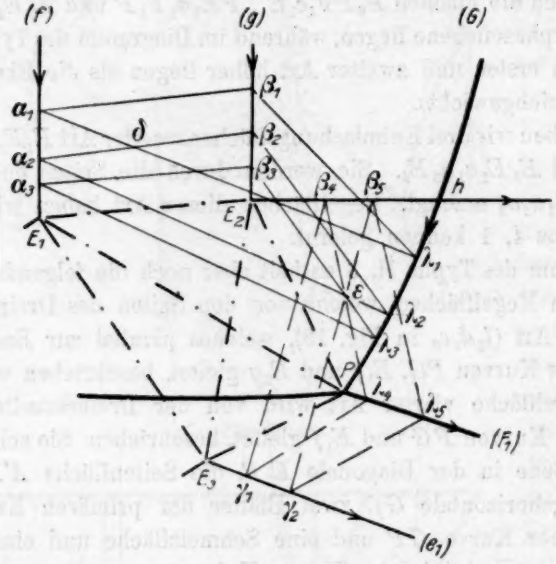


Fig. 21.

und die Zusammensetzung der Schmelze auf der Fläche $A'F_2PG$ abwärts, bis die Zusammensetzung des Mischkristalls die Kurve E_1f im Punkte α_1 und die Zusammensetzung der Schmelze die Kurve PG im Punkte λ_1 erreicht. Jetzt beginnt die Bildung eines Mischkristalls der Reihe II aus dem Mischkristall I und der Schmelze, denn die Kurven PG und E_1f sind durch die Bewegung der Ecken eines Zweiphasendreiecks zweiter Art erzeugt. Da in dem Moment, wo die Konzentration der Schmelze den Punkt λ_1 erreicht, die Mischung nur aus den zwei Phasen α_1 und λ_1 besteht, so müssen die Punkte α_1 und λ_1 auf einer Geraden liegen, die durch den Punkt δ führt. Ähnliche Überlegungen wie im ersten Kapitel zeigen, dass die Gerade $\alpha_1\lambda_1$ in der Regelfläche $fGPE_1$ liegt, und dass in allen Schmelzen des Konzentrationsgebiets

$fGPE_1$ (nicht nur in den Schmelzen des Konzentrationsgebiets fE_1E_2g), deren ursprüngliche Zusammensetzung durch Punkte einer und derselben Horizontalen der Regelfläche vierter Art dargestellt wird, die Reaktion:

Mischkristall I + Schmelze = Mischkristall II

bei einer und derselben Temperatur beginnt.

Der Punkt β_1 stellt die Zusammensetzung des Mischkristalls der Reihe II dar, welcher mit α_1 und λ_1 im Gleichgewicht ist. Die Gerade $\alpha_1\beta_1$ ist eine Horizontale der Regelfläche sechster Art fE_1E_2g, denn diese wurde ja durch die Konjugationslinie d_2e_2 (Fig. 19) erzeugt. Mit fallender Temperatur bewegen sich die Punkte α, β und λ auf den Kurven fE_1, gE_2 und GP in der Richtung der Pfeile abwärts. Die Masse der Phasen α und λ nimmt dabei ab, und die Masse von β nimmt zu. Wenn die Seite $\alpha\beta$ des Dreiecks $\alpha\beta\lambda$ den Punkt δ erreicht, welcher die Gesamtzusammensetzung der koexistierenden Phasen darstellt, kann die Mischung nicht mehr aus drei Phasen, sondern nur noch aus den zwei Mischkristallen α_2 und β_2 bestehen. Die Schmelze ist vollständig kristallisiert. Es ist leicht einzusehen, dass in jeder Mischung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt der Linie $\alpha_2\beta_2$ dargestellt wird, der letzte Rest der Schmelze bei derselben Temperatur verschwindet, und auch von jeder andern Horizontalen der Regelfläche E_1E_2gf kann man nachweisen, dass in allen Mischungen, deren Zusammensetzungen durch Punkte einer und derselben Horizontalen dargestellt werden, die Bildung der Mischkristalle II aus Schmelze und Mischkristallen I bei einer und derselben Temperatur beendet wird.

Die Regelfläche sechster Art stellt folglich die Temperaturen dar, bei welchen in Mischungen des Konzentrationsgebiets E_1E_2gf die Reaktion:

Mischkristall I + Schmelze = Mischkristall II

durch Verbrauch der Schmelze beendet wird.

Wir wollen nun noch die Kristallisation der Schmelze ε im Konzentrationsgebiet E_2Ph betrachten. Anfangs verläuft die Kristallisation in diesem Felde ganz ebenso wie im Felde E_1E_2gf. Es kristallisiert wieder zuerst nur ein Mischkristall der Reihe I, dessen Zusammensetzung sich so lange auf der Schmelzfläche abwärts bewegt, bis sie im Punkte α_2 die Kurve E_1f erreicht. Gleichzeitig erreicht die Zusammensetzung der Schmelze die Kurve PG im Punkte λ_2. Jetzt bildet sich aus dem Mischkristall der Reihe I und der Schmelze ein Mischkristall der Reihe II. Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen werden wieder durch die Ecken eines Dreiecks $(\alpha_2\beta_2\lambda_2)$ dargestellt. Mit

fallender Temperatur bewegt sich das Dreieck so lange in der Richtung der Pfeile abwärts, bis die Seite $\beta\lambda$ den Punkt ε erreicht. Nun kann die Mischung nicht mehr aus drei Phasen, sondern nur noch aus dem Mischkristall β_3 und der Schmelze λ_3 bestehen. Die Reaktion ist also durch vollständigen Verbrauch der Kristallart I beendet. Die Linie $\beta_3\lambda_3$ liegt in der Regelfläche E_2PGg, und wenn wir nun ebenso wie oben weiter folgern, so finden wir, dass die Regelfläche fünfter Art die Temperaturen darstellt, bei welchen die Reaktion:

Mischkristall I + Schmelze = Mischkristall II

durch Verbrauch der Kristallart I beendet wird.

Wenn die Temperatur weiter abnimmt, verlässt die Zusammensetzung der Schmelze die Kurve GP und bewegt sich durch das Feld GPF_1B zum Punkt λ_4 auf der Kurve PF_1, und die Zusammensetzung des Mischkristalls verlässt die Kurve gE_2 und bewegt sich durch das Feld gE_2d_1B bis zum Punkt β_4 auf der Kurve E_2d_1. Jetzt scheidet sich aus der Schmelze ausser der Kristallart II noch der Mischkristall γ_1 der Reihe III aus, und die Kristallisation verläuft jetzt ebenso zu Ende wie in den im ersten Kapitel besprochenen Schmelzen im Konzentrationsgebiet $d_1E_1E_2e_2$ der Fig. 7. Die Ecken des Dreiphasendreiecks $\beta\gamma\lambda$ verschieben sich längs der Kurven E_2d_1, E_3e_1 und PF_1 abwärts, bis die Seite $\beta\gamma$ den Punkt ε erreicht. Dann ist die ganze Schmelze kristallisiert. Dass die Temperaturen des Beginns und des Endes der Ausscheidung von Mischkristallen der Reihe III aus den Schmelzen des Konzentrationsgebiets E_2Ph durch die Regelflächen $E_2P_2F_1d_1$ und $E_2E_3e_1d_1$ bestimmt werden, braucht wohl nicht mehr näher begründet zu werden.

Die Kristallisation der Schmelzen im Konzentrationsgebiet gE_2hG unterscheidet sich von der Kristallisation der Schmelzen im Felde E_2Ph nur dadurch, dass die Zusammensetzung der Schmelze, nachdem sie die Kurve GP verlassen hat, die Kurve PF_1 nicht erreicht. Die Schmelze erstarrt zu einem homogenen Mischkristall der Reihe II, und die Zusammensetzung des letzten Restes der Schmelze wird durch einen Punkt im Innern des Feldes GPF_1B dargestellt. Auch in diesem Konzentrationsgebiet ist die Reaktion:

Mischkristall I + Schmelze = Mischkristall II

bei der Temperatur der Regelfläche fünfter Art beendet.

Auf die Kristallisation in den andern Feldern der Fig. 20b will ich nicht näher eingehen. Denn eine Ebene des nonvarianten Gleichgewichts zweiter Art ist schon von A. von Vegesack und mir[1]) in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 279—283 (1907). Der dort als Fall II, 2

dieser Zeitschrift beschrieben worden, und was wir dort gesagt haben, ist nicht schwer auf die Kristallisation in den sechs Feldern des Vierecks $E_1E_2E_3P$ anzuwenden. In den übrigen Feldern der Fig. 20b verläuft die Kristallisation ebenso wie in den entsprechenden Feldern der Fig. 7b.

Die thermische Untersuchung.

Die Schnittdiagramme sind beim Typus II, 3 etwas komplizierter als beim Typus I, 1. In Fig. 22 sind zwei Diagramme wiedergegeben, die man erhalten muss, wenn die Kristallisation nach der zweiten Art verläuft. Die ausgezogenen Kurven geben die Temperaturen an, bei denen die Bildung einer neuen Kristallart beginnt, die Abkühlung also verlangsamt wird, und die gestrichelten Kurven geben die Temperaturen

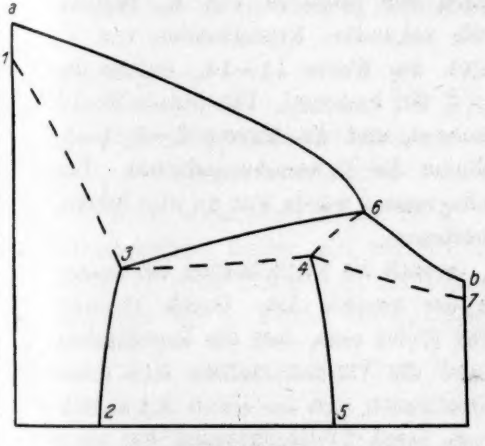


Fig. 22 I.

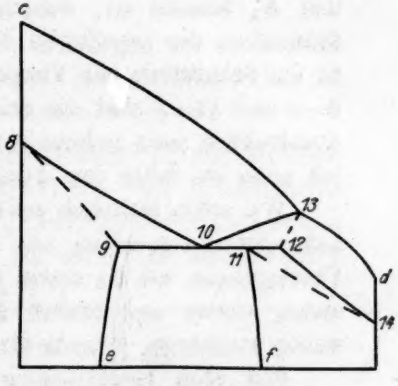


Fig. 22 II.

an, bei welchen die Ausscheidung einer Kristallart beendet ist, und die Abkühlungsgeschwindigkeit zunimmt.

Die Konzentrationen der Schnittdiagramme 22, I und 22, II liegen auf den Geraden I—I und II—II in Fig. 20b. Die Kurven $a-6$ und $c-13$ sind Schnittlinien der Kristallisationsfläche $A'GPF_2$. Sie geben die Temperaturen des Beginns der primären Ausscheidung der Kristallart I an. Die Kurven $6-b$ und $13-d$ sind Schnittlinien der Fläche $GB'F_1P$ und geben die Temperaturen des Beginns der primären Ausscheidung der Kristallart II an. Die Kurve 1—3 stellt den Schnitt durch die Schmelzfläche der Kristallart I dar und gibt die Temperaturen

eines Dreistoffsystems mit binären Mischkristallen beschriebene Typus ist ein Spezialfall des hier als Typus II, 3 besprochenen Systems mit ternären Mischkristallen.

an, bei welchen die Kristallisation der Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen 1 und 3 liegt, beendet ist. Vom Schnitt II wird die Schmelzfläche erster Art nicht getroffen. Die Kurven 3—6 und 10—13 sind die Schnittlinien der Regelfläche E_1PGf und stellen daher die Temperaturen dar, bei welchen die Bildung der Kristallart II aus der Kristallart I und der Schmelze beginnt. Die Regelflächen E_1E_2gf und E_2PGg werden in den Kurven 3—4', 4—6 und 12—13 geschnitten. Daher stellen diese Kurven die Temperaturen dar, bei welchen die Bildung der Kristallart II aus der Kristallart I und der Schmelze beendet ist. Die Kurve 4—7 ist die Schnittlinie der Schmelzfläche der Kristallart II. In der Kurve 12—14 wird die Regelfläche $E_2PF_1d_1$ geschnitten. Sie gibt die Temperaturen an, bei welchen die sekundäre Kristallisation von K_2 und K_3 nach der primären von K_2 beginnt. Die Temperaturen, bei welchen die sekundäre Kristallisation von K_2 und K_3 beendet ist, werden durch die Kurve 11—14, welche die Schnittlinie der Regelfläche $E_2E_3c_1d_1$ ist, bestimmt. Die Gerade 9—12 ist die Schnittlinie der Vierphasenebene, und die Kurven 3—2, 4—5, 9—e und 11—f sind die Schnittlinien der Entmischungsflächen. Die Konstruktion noch anderer Schnittdiagramme würde hier zu weit führen. Ich muss sie daher dem Leser überlassen.

Wie schon mehrfach erwähnt, verläuft die Kristallisation bei unsern Laboratoriumsversuchen nie nach der zweiten Art. Durch ähnliche Überlegungen wie im ersten Kapitel findet man, dass die Regelflächen erster, vierter und fünfter Art und die Vierphasenebene sich desto weiter ausdehnen, je mehr die Kristallisation sich der ersten Art nähert.

Den eben beschriebenen Typus eines Dreistoffsystems hat auch schon E. Jänecke[1]) besprochen. Ohne Gründe für seine Meinung anzugeben, sagt er, dass die Kurven der sekundären Kristallisation kontinuierliche Fortsetzungen der Kurven der primären Kristallisation seien[2]). Nach seiner Hypothese müsste also z. B. die Kurve 3—6 in Fig. 22, I eine kontinuierliche Fortsetzung der Kurve 6—b sein. Da die Erzeugenden der primären Kristallisationsflächen (die Flüssigkeitskurven ll der Isothermaldiagramme) keine kontinuierlichen Fortsetzungen der Erzeugenden der sekundären Kristallisationsflächen (der Dreieckseiten ld und le der Isothermaldiagramme) sind, so können natürlich auch die Schnittlinien dieser Flächen mit den Ebenen der Schnittdiagramme nicht kontinuierlich ineinander übergehen. Die Schnittlinien der zweiten Schmelzfläche (Regelfläche zweiter Art) zeichnet Jänecke

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 328—336 (1910).

[2]) Loc. cit. S. 335 unten.

als kontinuierliche Fortsetzung der Schnitte durch die erste Schmelzfläche, obgleich auch diese Flächen nicht kontinuierlich ineinander übergehen. Als gebrochene Linien dagegen zeichnet er die Schnitte durch die Schmelzfläche zweiter Art, obgleich eine Diskontinuität in dieser Fläche ganz undenkbar ist.

Ausser den oben genannten sechs Haupttypen sind auch in dieser Gruppe, ebenso wie in der ersten Gruppe noch viele Nebentypen möglich, da ja auch hier Dreiphasendreiecke erster Art mit zunehmender Temperatur sich in Dreiecke zweiter Art, verwandeln können und umgekehrt. Ferner können noch Nebentypen dadurch entstehen, dass die ζ_l-Fläche den Kristallmantel so schneidet, dass zwei oder mehrere Flüssigkeitsgebiete entstehen, die sich bei höhern Temperaturen vereinigen, wie es im vorigen Kapitel schon beschrieben wurde.

Kapitel III.

Systeme mit nonvariantem Gleichgewicht dritter Art.

(Systeme mit einer Übergangsebene zweiter Art.)

Beim einfachsten Typus eines Dreistoffsystems mit nonvariantem Gleichgewicht dritter Art berührt die ζ_l-Fläche den Kristallmantel zuerst in einer Ecke, z. B. im Punkt C'. Bei steigender Temperatur schneidet die ζ_l-Fläche die ζ_{K_3}-Fläche. Es kann jetzt eine zweifach

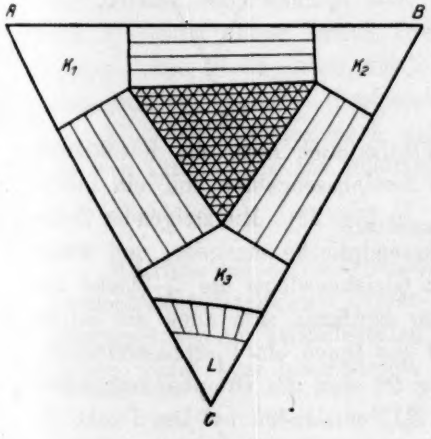


Fig. 23.

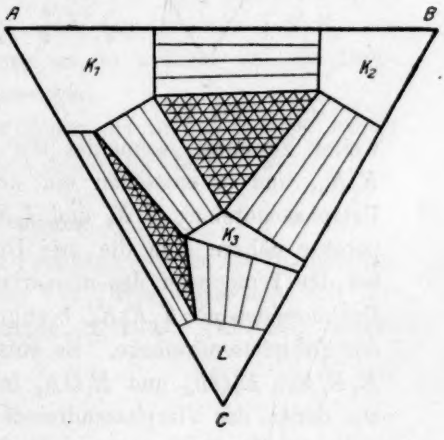


Fig. 24.

berührende Ebene an diesen beiden Flächen abgerollt werden, und die Berührungskurven stellen dann die Zusammensetzungen und die Potentiale der miteinander im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten und

Mischkristalle der Reihe III dar. In Fig. 23 sieht man die Horizontalprojektion der abgeleiteten ζ-Fläche. L ist das Gebiet der ungesättigten Flüssigkeiten, K_1, K_2 und K_3 sind die Gebiete der homogenen Mischkristalle, und die schraffierten Felder stellen wieder die Zwei- und Dreiphasengebiete dar. Mit zunehmender Temperatur nähert sich die ζ_l-Fläche immer mehr den Regelflächen K_1K_3 und K_2K_3, und bei einer gewissen Temperatur berührt sie eine von ihnen, z. B. die Regelfläche K_1K_3. Bei einer noch weitern Temperatursteigerung schneidet die ζ_l-Fläche diese Regelfläche. Es kann dann eine doppelt berührende Ebene an der ζ_{K_1}- und der ζ_l-Fläche abgerollt werden. Dadurch erhält man die Zweiphasenfläche LK_1 und das Dreiphasendreieck LK_1K_3. Ihre Projektionen sieht man in Fig. 24. Wenn die Temperatur noch

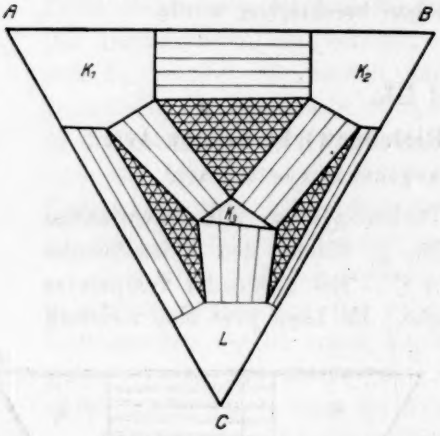


Fig. 25.

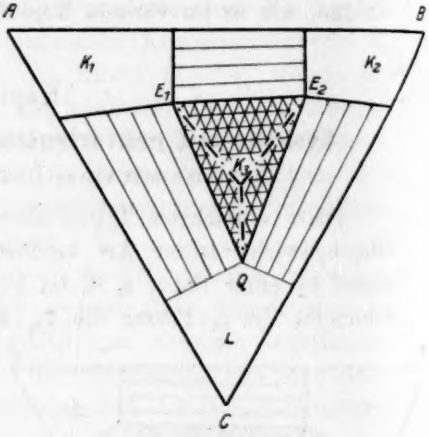


Fig. 26.

weiter zunimmt, schneidet die ζ_l-Fläche auch noch die Regelfläche K_2K_3, und es entstehen ein neues Zweiphasengebiet und ein neues Dreiphasendreieck (LK_2 und LK_2K_3 in Fig. 25). Mit steigender Temperatur nähern sich die drei Dreiphasendreiecke einander, und wenn bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts die ζ_l-Fläche die Dreiphasenebene $K_1K_2K_3$ berührt, so berühren sich auch die Seiten der Dreiphasendreiecke. Es entsteht aus ihnen ein Vierphasendreieck. $E_1E_2K_3$, E_2QK_3 und E_1QK_3 in Fig. 26 sind die Dreiphasendreiecke, aus denen das Vierphasendreieck E_1E_2Q entstanden ist. Der Punkt K_3 stellt die Zusammensetzung des Mischkristalls dar, welcher bei Wärmezufuhr in die Mischkristalle E_1 und E_2 und in die Schmelze Q zerfällt.

Nachdem der Mischkristall K_3 geschmolzen ist, kann sich das Dreieck E_1E_2Q bei zunehmender Temperatur als Dreieck erster oder zweiter Art verschieben. Im ersten Falle bewegt sich die Ecke Q

längs einer Kurve, deren Tangente die Seite E_1E_2 schneidet (QF in Fig. 27). Das Zweistoffsystem AB hat dann einen eutektischen Punkt. Im zweiten Falle bewegt sich Q längs einer Kurve, deren Tangente ausserhalb des Dreiphasendreiecks liegt (QG_3 in Fig. 27). Das Zweistoffsystem AB hat dann einen Übergangspunkt.

Da im räumlichen Temperaturkonzentrationsdiagramm keine neuen Arten von Regelflächen vorkommen, und da die Vierphasenebene dritter Art schon von N. Parravano und G. Sirovich[1]) eingehend besprochen ist, so will ich auf das räumliche Diagramm nicht mehr näher eingehen, sondern beschränke mich auf eine Wiedergabe der Horizontalprojektionen der wichtigsten Kurven des Temperaturkonzentrationsprismas in Fig. 27. Die Kurven G_1Q und G_2Q sind die Projektionen der Bahnen, auf welchen sich die L-Ecken der Dreiecke LK_1K_3 und LK_2K_3 bewegen, und die gestrichelten Kurven sind die Projektionen der Bahnen, auf welchen sich die K-Ecken dieser beiden Dreiecke und des Dreiecks LK_1K_2 bewegen. Die Pfeile geben die Richtung an, in welcher sich die Dreiecke mit zunehmender Temperatur bewegen.

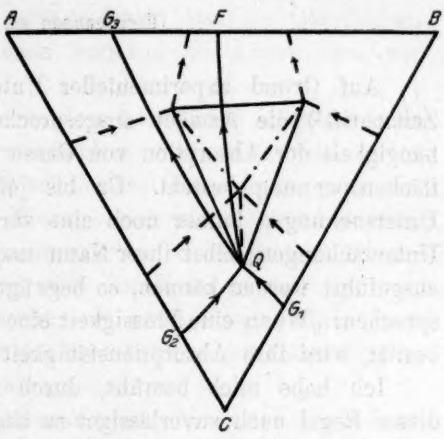


Fig. 27.

Eine Beschreibung noch anderer Typen der dritten Gruppe würde zu weit führen, und ich überlasse ihre Ableitung dem Leser.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe des thermodynamischen Potentials wurden die Temperaturkonzentrationsdiagramme zweier Typen von Dreistoffsystemen mit Mischungslücken im kristallisierten Zustande abgeleitet. Auf einige andere Typen wurde kurz hingewiesen.

[1]) Gazz. chim. ital. **41**, I, 597 ff. (1911).

Dorpat, im Dezember 1911.

Über die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung.

Von

A. Christoff.

(Eingegangen am 13. 1. 12.)

Auf Grund experimenteller Untersuchungen habe ich in dieser Zeitschrift[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass eine regelmässige Abhängigkeit der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten von deren Oberflächenspannung besteht. Da bis jetzt die Zahl der diesbezüglichen Untersuchungen immer noch eine verhältnismässig kleine ist, und die Untersuchungen selbst ihrer Natur nach bis jetzt noch nicht sehr genau ausgeführt werden können, so begnügte ich mich, den Gedanken auszusprechen: „Wenn eine Flüssigkeit eine recht grosse Oberflächenspannung besitzt, wird ihre Absorptionsfähigkeit klein sein, und umgekehrt".

Ich habe mich bemüht, durch weitere Versuche die Richtigkeit dieser Regel noch zuverlässiger zu begründen, und experimentierte mit einer Flüssigkeit, welche eine besonders kleine Oberflächenspannung besitzt, nämlich mit dem Äthyläther.

Nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields[2]) wird der Äther in bezug auf seine Oberflächenspannung nur noch von Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$, übertroffen. Fast alle gebräuchlichen Flüssigkeiten sind untersucht und weisen grössere Oberflächenspannungskoeffizienten auf. Der von mir verwendete Äther war von Merck in Darmstadt als chemisch rein und über Natrium destilliert bezogen. Er gab mit metallischem Natrium kurze Zeit kaum sichtbare Bläschen, welcher Umstand beweist, dass der Äther wasserfrei war.

Whatmough gibt als Oberflächenspannung des Äthers bei 18°: 1·744 mg/mm an. Ich habe einige relative Bestimmungen nach der Steighöhenmethode mit drei Kapillaren ebenso bei 18° gemacht und folgende Werte gefunden:

	I	II	III	
Äther	5·94	5·66	5·62	mm
Wasser	18·07	17·50	16·88	„

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 633 (1906); **53**, 321 (1905).

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen 107, 108 (1905).

Nimmt man die Oberflächenspannung des Wassers zu 7·645 mg/mm, so berechnet sich für den Äther:

I	1·762
II	1·775
III	1·786
Mittel	1·774 mg/mm

Diese Grösse stimmt mit den Angaben von Whatmough[1]) bis auf den Unterschied von 0·03 und mit denen von Timberg[2]) bis auf den Unterschied von 0·003 überein, woraus folgt, dass die Oberflächenspannung des zu meinen Versuchen verwendeten Äthers eine normale war.

Da einige Forscher[3]) behaupten, dass im Wasser aufgelöste Gase die Oberflächenspannung desselben verändern, welcher Angabe andere Forscher widersprechen, so musste ich festzustellen suchen, wie diese Verhältnisse beim Äther liegen. Meine soviel wie möglich sorgfältig angestellten Experimente mit den wohlgetrockneten Gasen: Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd gaben negative Resultate, so dass ich mich der Ansicht von Whatmough anschliessen muss, dass nämlich die in den Flüssigkeiten aufgelösten neutralen Gase keinen merklichen Einfluss auf den Wert der Oberflächenspannung ausüben.

Da die Dampfspannung bei Untersuchungen dieser Art eine wesentliche Rolle spielt, musste ich, obwohl die Dampfspannung des Äthers von verschiedenen Forschern ziemlich übereinstimmend angegeben ist, trotzdem diese Grösse selbst bei dieser Flüssigkeit noch einmal bestimmt, durch welche Bestimmung zugleich auch die Reinheit derselben nochmals kontrolliert wurde.

Diese meine Bestimmungen ergaben nun folgende Resultate:

t	p in mm
— 0·4	180·16
0·0	184·48
+ 4·7	229·70
10·1	293·66
15·3	362·18

Bei 0° gibt Regnault[4]) 184·39 mm und Ramsay[5]) und Young 184·9 mm an, welche Werte mit den von mir ebenfalls bei 0° bestimmten, ausgezeichnet übereinstimmen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 141 (1901).
[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen 115.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 141 (1901).
[4]) Landolt-Börnstein Tabellen.
[5]) Landolt-Börnstein Tabellen.

Was die für meine Untersuchungen verwendeten Gase betrifft, möchte ich folgendes bemerken:

1. Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure gewonnen.

2. Der Stickstoff wurde durch Zersetzung von Natriumnitrat nach den Angaben von Bender und Erdmann[1]) hergestellt. Um das Gas von jeder Spur von Stickstoffoxyden zu befreien, wurde es über glühendes Kupfer geleitet.

3. Das Kohlenoxyd wurde durch Zersetzen von Ameisensäure und Schwefelsäure erhalten.

4. Der Sauerstoff wurde durch Zersetzen von Kaliumchlorat erhalten.

5. Das Methan wurde nach den Angaben von Bender und Erdmann hergestellt: Es wurde durch rauchende Schwefelsäure und Palladiumasbest geleitet, um es von verwandten Gasen und Wasserstoff zu befreien.

Die Versuche wurden mit dem Apparat von Just[2]) gemacht, mit welchem Apparat Skirrow[3]) und ich mit Erfolg schon andere Flüssigkeiten untersucht hatten. Die Methode war jene von Skirrow, welcher nicht wie Just, sondern mit „trocknen" Gasen gearbeitet hat. Und in diesem Falle verdient diese Methode auch den Vorzug, weil die Dampfspannung des Äthers besonders gross ist.

Dieser letztere Umstand erlaubte nicht, dass ich mit Thermostaten wenigstens bei 20° arbeitete, sondern ich musste eine niedrigere Temperatur wählen, und ausser bei 0° war es schwer, eine konstante Temperatur zu erhalten. Mit grösster Mühe konnte ich Temperaturschwankungen über 0·1° vermeiden.

Die Berechnung der Löslichkeit geschah nach der Formel von Skirrow, welche recht einfach wird, wenn man dafür sorgt, dass die Temperatur der Gasbürette am Anfang und am Ende der Ablesung gleich ist.

Beim Übergang von höhern zu niedrigern Temperaturen sind die nötigen Korrekturen bezüglich der Zusammenziehung des Äthers, des Glases und des Gases im Absorptionsgefäss gemacht worden.

Die Resultate der einzelnen Versuche stimmten bei 0° bis zu 1% Differenz überein. Um genaue Resultate über das Verhalten von Wasserstoff und Stickstoff zu erhalten, von welchen Gasen kleinere

[1]) Chemische Präparatenkunde 1893, I, II.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 342 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 139 (1902).

Volumina aufgelöst werden, machte ich 6—10 einzelne Bestimmungen. Die Resultate meiner Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Löslichkeit[1]) der Gase in Äthyläther.

	0°	5°	10°	15°
H	0·1115	0·1150	0·1195	0·1257
N	0·2580	—	0·2561	—
CO	0·3618	—	0·3842	—
O	0·4235	—	0·4215	—
CH_4	1·066	—	1·028	—
CO_2	7·330	—	6·044	5·465
NH_3	17·13	—	12·35	10·27
Trockene Luft	0·290	—	0·287	0·286

Es hat *H* und *CO* positiven, CO_2 und NH_3 negativen Temperaturkoeffizienten. Die Löslichkeit von *N*, *O* und CH_4 ist bei 0° und bei 10° als gleich zu betrachten.

Zum Vergleich der Absorptionsfähigkeit des Wassers und des Alkohols mit der des Äthers ist die zweite Tabelle zusammengestellt worden.

Tabelle 2.

Absorptionskoeffizienten bei 0°.

	Wasser[2])	Alkohol[3])	Äther
H	0·02148	0·06925	0·1115
N	0·02348	0·12634	0·2580
CO	0·03537	0·20443	0·3618
O	0·04890	0·28397	0·4235
CH_4	0·05563	0·52259	1·066
CO_2	1·713	4·3295	7·330

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Koeffizienten beim Äther alle andern weit übertreffen, welches Resultat nach meiner früher formulierten Regel vorausgesagt werden konnte, denn die Oberflächenspannungen des Wassers und des Alkohols übertreffen jene des Äthers ebenfalls bei weitem.

Da auch die von Just[4]) untersuchten Löslichkeiten von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd in folgenden fünfzehn Flüssigkeiten: Wasser, Anilin, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, Amylalkohol, Essigsäure, Benzol, Aceton, Amylacetat, Xylol, Äthylacetat, Toluol,

[1]) Lehrbuch der allg. Chemie I, 615.
[2]) Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3602 (1891).
[3]) Bunsen, Gasometr. Methoden, 358.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 342 (1901).

Äthylalkohol, Methylalkohol, Isobutylacetat, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff kleiner sind als die Löslichkeit beim Äther, und ausnahmslos diese genannten Flüssigkeiten eine grössere Oberflächenspannung als der Äther haben, so ist zum wenigsten meine Regel im Gebiete der genannten Gase als zutreffend anzusehen.

Es scheint diese Regel auch für die leicht verflüssigbare Kohlensäure (nicht für Ammoniak) zu gelten, denn von 44 von Just untersuchten Flüssigkeiten besitzt nur die Essigsäure, das Essigsäureanhydrid und das Aceton eine etwas grössere Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure als der Äther.

Wenn nun auch diese Regel innerhalb des Gebiets einer grossen Zahl von Flüssigkeiten und Gasen mit gutem Grunde anwendbar ist, so sind doch immerhin noch viele genauere Daten zu sammeln, um diese in meinem Satze ausgesprochene Beziehung zwischen Absorption und Oberflächenspannung zahlenmässig festzustellen.

Sofia, Physikalisches Institut.

Zur Temperaturabhängigkeit der Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten.

Von

Richard Swinne.

(Eingegangen am 3. 2. 12.)

I. Die Dichte in ihrer Temperaturabhängigkeit.

Bei der Diskussion der Mendelejeffschen Temperaturfunktion der Dichte von Flüssigkeiten hat sich Walden[1]) für ihre angenäherte Gültigkeit für normale Stoffe, welche bei Zimmertemperatur flüssig sind, innerhalb eines Temperaturintervalls von 50 bis 125° ausgesprochen. Die Mendelejeffsche Formel ist einerseits durch die lineare Temperaturfunktion charakterisiert, anderseits durch die Reduktion aller Dichten auf die von 0°. Da innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Mendelejeffschen Formel die Dichte des mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampfs neben der Dichte der Flüssigkeit verschwindet, stimmt diese Formel mit der Regel von Mathias von „der geraden Mittellinie" überein, um so mehr, als nach Mathias[2]) die Dichte bei 0° ziemlich angenähert dem Dreifachen der kritischen Dichte gleich ist, also eine Reduktion auf übereinstimmende Zustände vorliegt.

Um auch die verflüssigten Gase zum Vergleich heranziehen zu können, reduziert Walden[3]) ihre Dichten auf die Dichte beim absoluten Nullpunkt, was im Sinne des Theorems der übereinstimmenden Zustände bedeutend richtiger ist als die Reduktion auf 0°; die formale Übereinstimmung mit der Mendelejeffschen Gleichung ergibt sich ja aus der Guldbergschen Beziehung[4]), dass die Dichte beim absoluten Nullpunkt ungefähr den vierfachen Wert der kritischen Dichte aufweist. Die zwei empirischen Regeln, die sich auf die gerade Mittellinie beziehende von Mathias, und die von Guldberg über die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129, 158 (1908).

[2]) Siehe J. H. van 't Hoff, Vorlesungen **3**, 29 (1900).

[3]) Loc. cit.

[4]) Chem. Zentralbl. 1898, II, 1042.

Dichte bei 0^0 abs., gestatten die Ableitung der von Walden[1]) gefundenen empirischen Beziehung, dass das Produkt des „absoluten Ausdehnungsmoduls" in die absolute kritische Temperatur nahezu konstant, und zwar gleich **0·49** sei. Es kann daher die Waldensche Beziehung als Ausdruck der angenäherten Gültigkeit dieser zwei empirischen Regeln betrachtet werden. Die Regel von der geraden Mittellinie verknüpft Flüssigkeits- und Dampfdichte (d_f und d_g) durch die Gleichung[2]):

$$d_f + d_g = a - bT,$$

während für:

$$T = 0 \qquad d_g = 0 \qquad d_{f_0} = nd_k$$

wird, wobei d_k die kritische Dichte bedeutet. Also ist:

$$a = nd_k,$$

und für die kritische Temperatur:

$$T = T_k \qquad d_f = d_g = d_k;$$

also:

$$2d_k = nd_k - bT_k,$$

und:

$$b = d_k \frac{(n-2)}{T_k},$$

somit:

$$d_f + d_g = nd_k - \frac{n-2}{T_k} d_k T = d_k \left[n - \frac{(n-2)T}{T_k} \right].$$

Da für die in Betracht kommenden Temperaturen d_g neben d_f vernachlässigt werden kann, so haben wir:

$$d_f = d_k \left[n - \frac{(n-2)T}{T_k} \right] = nd_k \left[1 - \frac{(n-2)T}{nT_k} \right]$$

oder:

$$d_f = d_{f_0} \left[1 - \frac{(n-2)T}{n \,.\, T_k} \right].$$

Wenn α_0 den „absoluten Ausdehnungsmodul" nach Walden bedeutet, so ist:

$$d_f = d_{f_0}(1 - \alpha_0 T);$$

also:

$$\alpha_0 = \frac{(n-2)}{n \,.\, T_k}$$

oder:

$$\alpha_0 T_k = \frac{(n-2)}{n}.$$

Es ist also der Ausdruck $(\alpha_0 T_k)$ eine allgemeine Konstante, wenn n eine solche ist.

[1]) Loc. cit. S. 166—167.

[2]) Vgl. van 't Hoff, loc. cit. S. 22.

Die Gleichung von van der Waals liefert die Beziehung:

$$n = 3,$$

also müsste dann: $(\alpha_0 T_k) = 1/3$

sein; Guldberg fand dagegen empirisch, wie oben erwähnt:

$$n \sim 4,$$

dann müsste: $(\alpha_0 T_k) \sim 1/2$

sein. Der Mittelwert für n der Tabelle von Nernst[1]) ist, wenn man von den Werten für O_2 und N_2 absieht, 3·83, was einem Werte für $(\alpha_0 T_k)$ gleich 0·48 entspricht, so dass der Waldensche Wert gerade den Mittelwert von 0·50 und 0·48 abgibt. Der Nernstsche Wert für Stickstoff, ($n = 2{\cdot}80$) verlangt einen viel zu hohen Wert für $(\alpha_0 T_k)$, nämlich 0·29, während Walden aus α_0 und T_k 0·5 findet.

Bedenken gegen das lineare Ausdehnungsgesetz (selbst bei Reduktion auf das Volumen beim absoluten Nullpunkt) ergeben sich aus dem Nernstschen Wärmetheorem[2]). Hiernach nähert sich der Ausdehnungskoeffizient jedes chemisch reinen homogenen festen oder flüssigen Stoffs bei abnehmender Temperatur unbegrenzt dem Werte Null. Hierfür spricht auch die bereits beobachtete deutliche Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Stoffe bei abnehmender Temperatur[3]).

Diese Abnahme könnte bei Flüssigkeiten in Beziehung zur reduzierten Temperatur stehen $\left(\text{zum Quotienten } \frac{T}{T_k}\right)$ und müsste sich dann am ehesten schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Flüssigkeiten von sehr hoher kritischer Temperatur, also auch grosser molekularer Komplexität bemerkbar machen; anderseits würden die geringen absoluten Werte des Ausdehnungskoeffizienten bei diesen Stoffen diese Abnahme doch weniger deutlich hervortreten lassen.

Die oben gegebene Ableitung der Beziehung $\alpha_0 T_k = \frac{n-2}{n}$ lässt erkennen, dass eine Gleichung von der Form $\alpha_\vartheta . \vartheta_k = \text{konst.}$ nur für durch nicht sehr abweichende kritische Temperaturen ausgezeichnete Flüssigkeiten gültig sein kann; hierbei bedeutet α_ϑ den auf eine solche

---

[1]) Theoretische Chemie 237 (1907).

[2]) M. Planck, Thermodynamik 271 (1911).

[3]) Vgl. M. Thiesen, Verhandl. d. d. physik. Ges. **10**, 410 (1908); E. Grüneisen, Ann. d. Physik [4] **33**, 33 (1910); L. Lindemann, Physik. Zeitschr. **12**, 1197 (1911).

Temperatur reduzierten Ausdehnungsmodul, welche um ϑ_k von der kritischen Temperatur T_k absteht.

Es sei: $$\vartheta_k = T_k - T_\vartheta,$$

also T_ϑ die „Nulltemperatur"; nach dem Gesetz der geraden Mittellinie gilt:

$$d_{f_T} + d_{g_T} = n d_k \left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T}{T_k}\right] = n d_k \left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{(\vartheta + T_\vartheta)}{T_k}\right]$$

$$d_{f_\vartheta} + d_{g_\vartheta} = n d_k \left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T_\vartheta}{T_k}\right].$$

Bei Vernachlässigung von d_{g_T} neben d_{g_ϑ} und d_{f_ϑ} ist:

$$d_{f_T} = n d_k \left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{(\vartheta + T_\vartheta)}{T_k}\right] \quad \text{und:} \quad d_{f_\vartheta} = n d_k \left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T_\vartheta}{T_k}\right]$$

$$d_{f_T} = d_{f_\vartheta} \frac{\left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{(\vartheta + T_\vartheta)}{T_k}\right]}{\left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T_\vartheta}{T_k}\right]} = d_{f_\vartheta}(1 - \alpha_\vartheta \vartheta),$$

also: $$\left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{(\vartheta + T_\vartheta)}{T_k}\right] = (1 - \alpha_\vartheta \vartheta)\left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T_\vartheta}{T_k}\right];$$

hieraus folgt:

$$\frac{(n-2)}{n} \cdot \frac{1}{T_k} = \alpha_\vartheta \left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T_\vartheta}{T_k}\right]$$

und:

$$\alpha_\vartheta \vartheta_k = \frac{\frac{(n-2)}{n} \frac{\vartheta_k}{T_k}}{\left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T_\vartheta}{T_k}\right]} = \frac{\frac{(n-2)}{n} \left(1 - \frac{T_\vartheta}{T_k}\right)}{\left[1 - \frac{(n-2)}{n} \frac{T_\vartheta}{T_k}\right]}.$$

Diese Gleichung für $\alpha_\vartheta \vartheta_k$ zeigt, dass zur Konstanz dieser Grösse die kritische Temperatur dieser Stoffe die gleiche Grösse haben muss. Bei Anwendung der angegebenen Beziehung auf den Mendelejeffschen Ausdehnungsmodul α_1 mit der Nulltemperatur gleich 0° ergibt die Vernachlässigung der Dampfdichte neben der Flüssigkeitsdichte die Notwendigkeit, Stoffe mit über 80° gelegener Siedetemperatur zur Prüfung heranzuziehen. Wenn T_k gleich 2.273 gewählt wird, ist $\alpha_1 \tau_k = 1/3$ bei $n = 4$; der Mittelwert von Walden[1]) ist 0·34 und gilt ja für Stoffe, deren t_k um 273 herum liegen. Man kann die obige Formel für $\alpha_\vartheta \vartheta_k$ zur Berechnung von $\alpha_1 t_k$ auch für Flüssigkeiten verwenden, bei denen

[1]) Loc. cit. S. 161—162.

der Quotient $\frac{T_\vartheta}{T_k}$ von 0·5 abweicht, und mit den entsprechenden Werten der Waldenschen Tabelle[1]) vergleichen. Falls man allein die normalen Flüssigkeiten in Betracht zieht, sieht man deutlich, wie in der betreffenden Tabelle mit steigendem t_k auch das Produkt $\alpha_0 t_k$ ansteigt. Die quantitativ gute Übereinstimmung für die äussersten Glieder der Tabelle ersehen wir aus folgendem:

Äther mit $\frac{T_\vartheta}{T_k} = 0{\cdot}587$ ergibt nach Walden $\alpha_0 t_k = 0{\cdot}296$; berechnet $= 0{\cdot}292$,
Naphtalin „ „ $= 0{\cdot}387$ „ „ „ „ $= 0{\cdot}388$; „ $= 0{\cdot}387$.

II. Die kapillaren Grössen in ihrer Temperaturabhängigkeit.

Als allgemeines Ergebnis des Vergleichs eines sehr umfangreichen Tatsachenmaterials stellt Walden[2]) die Anwendbarkeit linearer Funktionen zur Wiedergabe des Temperatureinflusses auf die spezifische Kohäsion a^2, sowie die Oberflächenspannung γ hin. Die Temperaturgrenzen der Brauchbarkeit der Gleichungen von der Form $a^2_T = a^2_0(1 - k_0 T)$, bzw. $\gamma_T = \gamma_0(1 - \beta_0 T)$ schwanken für die spezifische Kohäsion zwischen 75 bis 200°, sind für die Oberflächenspannung jedoch enger gezogen. Die durch die Wahl der Celsiusgrade bedingte Reduktion der Werte von a^2 und je auf die bei 0° lässt ähnlich wie bei der Dichte den Vergleich der Temperaturkoeffizienten k_1 und β_1 mit andern Eigenschaften allein bei Stoffen mit nicht zu niedrigen Siedetemperaturen, sowie wohl auch nicht zu hohen zu. Wenn diese linearen Funktionen bis zur kritischen Temperatur hinauf Gültigkeit haben würden, müssten die Produkte $k_0 T_k$ und $\beta_0 T_k$ gleich 1 sein, da bei der kritischen Temperatur $a^2_{T_k}$, sowie γ_{T_k} gleich 0 sind. Nun versagen die linearen Gleichungen in der Nähe des kritischen Punkts, weil $\frac{da^2}{dt}$ und $\frac{dp}{dt}$ bei T_k gleich 0 sind; daher findet Walden[3]) auch für diese Produkte von 1 abweichende Werte, nämlich $k_1 t_k = 0{\cdot}94$ und $\beta_1 t_k = 1{\cdot}16$ (im Durchschnitt), — k_1 und β_1 sind die auf 0° reduzierten Koeffizienten. Die bereits erwähnte Tatsache, dass die spezifische Kohäsion sich innerhalb eines grössern Temperaturbereichs als lineare Temperaturfunktion darstellen lässt als die Oberflächenspannung, lässt sich auch daran erkennen, dass der Wert des Produkts $k_1 t_k$ bedeutend weniger von der Einheit abweicht als derjenige von $\beta_1 t_k$.

[1]) Loc. cit. S. 161—162.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 169 (1908).
[3]) Loc. cit. S. 176.

Im Anschluss an seine thermodynamische Theorie der Kapillarität hat van der Waals[1]) eine Exponentialfunktion für γ aufgestellt, die namentlich bei grösserm Abstand von dem kritischen Punkt innerhalb nicht allzu weiter Temperaturgrenzen durch eine lineare Gleichung ersetzt werden kann. Nach dieser Gleichung muss das Produkt $(\beta_0 T_k)$ als Funktion der reduzierten absoluten Temperatur $\frac{T}{T_k}$ erscheinen. Es ist nämlich:

$$\gamma = A T_k v_k^{-2/3} M_1^{-2/3} \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^B,$$

wobei A und B allgemeine Konstanten sein müssen (für normale Stoffe); wenn man von dem Anstieg von B in allernächster Nähe der kritischen Temperatur absieht (bis 1·37 gefunden), ist B im Mittel gleich 1·23 (berechnet an Äther, Benzol, Methylacetat, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff)[2]).

Wir können nun diese van der Waalssche halbempirische Funktion zur Berechnung von $(\beta_0 T_k)$ verwenden.

Es ist also:

$$\gamma_T = A T_k v_k^{-2/3} M^{-2/3} \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^B,$$

wenn $T = 0$ ist:

$$\gamma_0 = A T_k v_q^{-2/3} M^{-2/3};$$

also können wir auch schreiben:

$$\gamma_T = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^B.$$

Bei genügendem Abstand vom kritischen Punkt gilt angenähert:

$$\gamma_T = \gamma_0 (1 - \beta_0 T),$$

also muss sein:

$$(1 - \beta_0 T) = \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^B$$

$$= 1 - B\frac{T}{T_k} + \frac{B(B-1)}{2}\frac{T^2}{T_k^2} - \frac{B(B-1)(B-2)}{6}\frac{T^3}{T_k^3} + \cdots,$$

hieraus folgt:

$$\beta_0 T_k = B\left[1 - \frac{(B-1)}{2}\frac{T}{T_k} + \frac{(B-1)(B-2)}{6}\frac{T^2}{T_k^2} - \cdots\right],$$

wobei als Grenzwerte erscheinen:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 716—719 (1894).

[2]) D. A. Goldhammer, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 601 (1910), nimmt für B den Wert 1·25 als allgemeine Konstante an.

$$\text{für } T = T_k \qquad \beta_0 T_k = 1,$$
$$T = 0 \qquad \beta_0 T_k = B.$$

Falls A und B allgemeine Konstanten sind, ist $\beta_0 T_k$ für gleiche reduzierte Temperaturen gleich; nachstehend seien für $B = 1{\cdot}23$ für die mittlern Werte von $\frac{T}{T_k}$ die entsprechenden von $\beta_0 T_k$ mitgeteilt.

$\frac{T}{T_k}$	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3
$\beta_0 T_k$	1·108	1·127	1·148	1·166	1·183

Bei Wahl von T_ϑ als Nulltemperatur ergibt sich eine analoge Beziehung; T_ϑ stehe um ϑ_k von der kritischen Temperatur T_k ab, also:

$$\vartheta_k + T_\vartheta = T_k;$$

die Abänderung der Gleichung von van der Waals gibt:

$$\gamma_T = \gamma_0\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^B = \gamma_0\left[1 - \frac{(\vartheta + T_\vartheta)}{T_k}\right]^B$$

und:

$$\gamma_\vartheta = \gamma_0\left(1 - \frac{T_\vartheta}{T_k}\right)^B,$$

also:

$$\gamma_T = \gamma_\vartheta\left[\frac{1 - \frac{(\vartheta + T_\vartheta)}{T_k}}{1 - \frac{T_\vartheta}{T_k}}\right]^B = \gamma_\vartheta\left[\frac{(T_k - T_\vartheta) - \vartheta}{(T_k - T_\vartheta)}\right]^B = \gamma_\vartheta\left[1 - \frac{\vartheta}{\vartheta_k}\right]^B.$$

Anderseits gelte innerhalb gewisser Temperaturgrenzen in entsprechendem Abstand vom kritischen Punkt:

$$\gamma_T = \gamma_\vartheta\,[1 - \beta_\vartheta \vartheta],$$

hieraus folgt:

$$(1 - \beta_\vartheta \vartheta) = \left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta_k}\right)^B = 1 - B\frac{\vartheta}{\vartheta_k} + \frac{B(B-1)}{2}\frac{\vartheta^2}{\vartheta_k^2} - \cdots$$

und:

$$\beta_\vartheta \vartheta_k = B\left[1 - \frac{(B-1)}{2}\frac{\vartheta}{\vartheta_k} + \frac{(B-1)(B-2)}{6}\frac{\vartheta^2}{\vartheta_k^2} - \cdots\right],$$

auch hier erscheinen als Grenzwerte:

$$\text{für } \vartheta = \vartheta_k \qquad \beta_\vartheta \vartheta_k = 1$$

und:

$$\text{für } \vartheta = 0 \qquad \beta_\vartheta \vartheta_k = B.$$

Hiernach kann als Nulltemperatur eine jede gewählt werden, nur muss auf dasselbe Niveau auch der Temperaturkoeffizient bezogen werden Zum Vergleich mit andern Eigenschaften, namentlich den resp. Temperaturkoeffizienten kommt aber an erster Stelle der „absolute", d. h. der auf den absoluten Nullpunkt bezogene Temperaturkoeffizient in

Betracht, es sei denn, dass die betreffende Eigenschaft durch eine Exponentialfunktion von der allgemeinen Form:

$$f(T) = c_1\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{c_2}$$

darstellbar ist, wobei c_1 und c_2 allgemeine Konstanten bedeuten; in diesem Falle erscheint, wie leicht gezeigt werden kann, als Nulltemperatur eine jede wählbar, nur muss es eine und dieselbe für die verschiedenen Stoffe sein.

Betrachtet man nun die von Walden[1]) zusammengestellten Tabellen [siehe Tabelle D und E][1]) für die Produkte von Oberflächenspannungstemperaturkoeffizient und kritischer Temperatur unter Beachtung der Temperaturen, für welche der Temperaturkoeffizient gilt [siehe Tabelle B][1]), so sieht man deutlich die Abhängigkeit des Produkts vom Werte der betreffenden reduzierten Temperatur. Associierte Flüssigkeiten geben zu kleine Werte für das Produkt, augenscheinlich weil die in Rechnung gesetzte kritische Temperatur einem viel zu geringen, bei der kritischen Temperatur vorhandenen Associationsgrade entspricht; es ist ja eine allgemeine Erscheinung, dass die kritische Temperatur mit Zunahme der Komplexität der Molekel ansteigt. Eine allgemeine quantitative Bestätigung der übereinstimmenden Abhängigkeit des Produkts $\beta_\vartheta \vartheta_k$ von der entsprechend reduzierten Temperatur läuft auf eine noch nicht genügend geprüfte Konstanz des Exponenten B hinaus. Verflüssigte Gase weisen für B bedeutend kleinere Werte auf als 1·23; Baly und Donnan[2]) setzen nämlich bei Sauerstoff B gleich 1·20, bei Stickstoff gleich 1·17, bei Kohlenmonoxyd gleich 0·82 und bei Argon gleich 0·81; Verschaffelt[3]) gibt dagegen für Kohlendioxyd und Stickoxydul für B um 1·32 liegende Werte an. Solche Schwankungen von B müssten eine Inkonstanz des von uns behandelten Produkts bewirken.

Die van der Waalssche Temperaturfunktion für γ gestattet, die zwischen der freien und der totalen Oberflächenspannung bestehende Beziehung zu ermitteln. Wir schreiben (siehe oben) die freie Oberflächenspannung:

$$\gamma_T = \gamma_0\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^B,$$

dann ist:

$$\frac{\delta\gamma}{\delta T} = -\gamma_0 \frac{B}{T_k}\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{B-1};$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 170, 175—17 (1908).
[2]) Journ. Chem. Soc. Lond. **81**, 922 (1902).
[3]) Verslagen Amsterdam 1895/96, 74—82 (1896).

also die totale Oberflächenspannung:

$$\left(\gamma_T - \frac{\delta\gamma}{\delta T}T\right) = \gamma_0\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^B + \gamma_0 B\frac{T}{T_k}\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^{B-1}$$

$$= \gamma_0\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^B\left[1+\frac{BT}{T_k}\cdot\frac{1}{\frac{T_k-T}{T}}\right]$$

$$= \gamma_T\left(1+\frac{B}{\frac{T_k}{T}-1}\right).$$

Wenn also zwischen γ_T und andern Grössen bei übereinstimmenden Temperaturen $\left(\text{d. h. gleichem } \frac{T}{T_k}\right)$ irgendwelche Beziehungen bestehen, so bestehen ganz analoge auch für $\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta T}T\right)$, wenn B eine allgemeine Konstante ist. Walden[1]) hat nun solche Beziehungen zur normalen Siedetemperatur T_σ und zur molaren Verdampfungswärme L_M, für die totale molare Oberflächenenergie E_t nachweisen können; es ist im Mittel:

$$\frac{L_M}{E_t} = 5{\cdot}40 \quad \text{und:} \quad \frac{E_t}{T_\sigma} = 3{\cdot}80.$$

Für die, die freie Oberflächenspannung enthaltenden entsprechenden Ausdrücke gibt Walden an anderer Stelle[2]) folgende Werte an:

$$\frac{L_M}{E_0} \sim 18{\cdot}0 \quad \text{und:} \quad \frac{E_0}{T_\sigma} \sim 1{\cdot}16;$$

es ist also:

$$\frac{\frac{E_t}{T_\sigma}}{\frac{E_0}{T_\sigma}} \sim 3{\cdot}3 \quad \text{und:} \quad \frac{\frac{L_M}{E_0}}{\frac{L_M}{E_T}} \sim 3{\cdot}3,$$

während:

$$B = 1{\cdot}25 \quad \text{und:} \quad \frac{T_\sigma}{T_k} = \frac{2}{3}$$

für diesen Quotienten 3·5 ergeben.

Das vollständig Analoge kann über den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Kohäsion und sein Produkt mit der kritischen Temperatur gesagt werden.

---

[1]) Ion **1**, 406 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 210 (1908).

Zusammenfassung.

1. Die Waldensche Beziehung zwischen dem absoluten Ausdehnungsmodul und der kritischen Temperatur ergibt sich aus der Mathiasschen Regel von der geraden Mittellinie und dem Guldbergschen Verhältnis der kritischen Dichte zu der beim absoluten Nullpunkt.

2. Die Waldensche Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung und der kritischen Temperatur ergibt sich aus der van der Waalsschen exponentiellen Temperaturfunktion der Oberflächenspannung.

Riga, Polytechnikum, den 1. Februar 1912.

Über Rotationsdispersion. IV.

Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption und auf die Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen.

Von

L. Tschugaeff und A. Ogorodnikoff.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität St. Petersburg.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 12.)

In unsern frühern Arbeiten[1]) über denselben Gegenstand ist der Beweis erbracht worden: 1. dass bei einer Anzahl einheitlicher gefärbter und zugleich optisch aktiver Verbindungen die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion auftritt; 2. dass hierbei der anomale Verlauf der Dispersionskurve nicht etwa durch den Einfluss des Lösungsmittels bedingt wird, da die Erscheinung auch ohne Lösungsmittel besteht, falls die in Frage kommende Verbindung in überschmolzenem Zustande vorliegt; 3. dass die Gestalt der Dispersionskurve zu derjenigen der Absorptionskurve in naher Beziehung steht.

Bei weiterer Verfolgung der betreffenden Untersuchung hat es sich indessen herausgestellt, dass der Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Rotationsdispersion im allgemeinen kein einfacher ist, was auch vom theoretischen Standpunkte ganz verständlich erscheint.

Ganz besondere Komplikationen in dem Verlauf der Dispersionskurve können bei Verbindungen mit mehrern asymmetrischen Kohlenstoffatomen, bzw. Komplexen vorkommen, wie solches vor kurzem von dem einen von uns hervorgehoben wurde[2]). Bei der vorliegenden Arbeit gingen wir von der Voraussetzung aus, dass sich die Verhältnisse bedeutend einfacher gestalten würden, wenn man die beiden Kurven für eine und dieselbe Substanz aber in verschiedenen Lösungsmitteln verglichen hätte.

Von diesem Gedanken geleitet, haben wir für eine Reihe gefärbter Terpenderivate einerseits die Rotationsdispersion und anderseits die Lichtabsorption für verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Spektrum

[1]) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2244 (1909); L. Tschugaeff und A. Ogorodnikoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 503 (1910); Ann. Chim. Phys. [8] **22**, 137 (1911).

[2]) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2023 (1911).

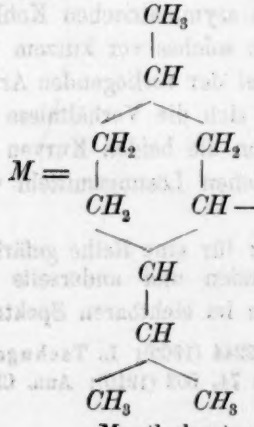
gemessen, und zwar für jede Substanz in je zwei Lösungsmitteln: in Aceton und in Toluol.

Der von A. Kundt aufgestellten, allerdings nicht streng gültigen Regel gemäss wird bekanntlich parallel mit dem Anwachsen des Refraktionskoeffizienten des Lösungsmittels das Maximum der Absorptionskurve, bzw. die Lage des Absorptionsstreifens nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben. Nach dieser Regelmässigkeit hätte man eine Verschiebung gerade im obigen Sinne beim Übergang vom Aceton zum Toluol erwarten müssen, was auch tatsächlich bestätigt werden konnte. Es war nun von Interesse, die entsprechenden Dispersionsverhältnisse in den beiden Lösungsmitteln zu verfolgen, um nachzusehen, ob hierbei, wie zu erwarten, die Rotationsdispersionskurve immer in demselben Sinne verschoben wird wie die Absorptionskurve.

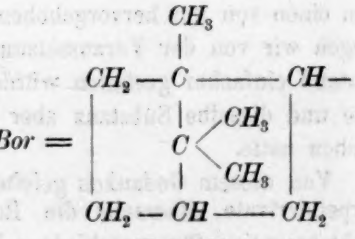
Die sämtlichen zur Untersuchung gelangten Substanzen sind Xanthogenderivate der drei optisch aktiven Terpenalkohole: Menthol, Borneol und Fenchol. Am geeignetsten erwiesen sich für unsere Zwecke die der allgemeinen Formel:

$$R_1 - CS - N\begin{matrix} R_2 \\ CSOR_3 \end{matrix}$$

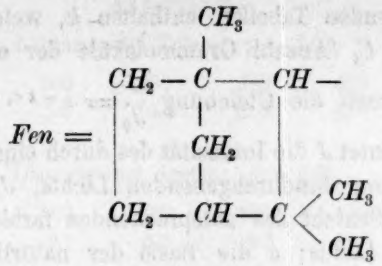
entsprechenden Dithiourethane, für welche die Bezeichnung Imidoxanthide in Vorschlag gebracht worden ist. Hierbei sind R_1 und R_2 Radikale der aromatischen Reihe C_6H_5-, $(CH_3-C_6H_4)$- und R_3 ist der Rest eines der drei obigen Terpenalkohole, welche wir der Kürze halber im weitern als *M.OH* (Menthol), *Bor.OH* (Borneol) und *Fen.OH* (Fenchol) bezeichnen werden, entsprechend den folgenden Konstitutionsformeln:



Menthylrest

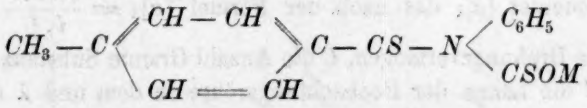


Bornylrest



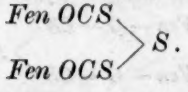
Fenchylrest

Eine rationelle Nomenklatur der Imidoxanthide ergibt sich, wenn man die drei Radikale *R*, wie wir es bereits gemacht haben, der Reihe nach numeriert. Die Verbindung:



wird z. B. als 1-*p*-Tolyl-2-phenyl-3-menthylimidoxanthid bezeichnet.

Bei den Imidoxanthiden liegt ein ganzer Absorptionsstreifen im Bereich des sichtbaren Spektrums und ist deshalb verhältnismässig leicht zu messen. Bei den einfachern Xanthogenderivaten liegt dagegen das Absorptionsmaximum in der ultravioletten Spektralregion, und von der Absorptionskurve lässt sich deshalb auf spektrophotometrischem Wege nur eine ganz kurze Strecke verfolgen. Von Substanzen, welche dieser letzten Gruppe angehören, haben wir auch nur eine einzige untersucht, und zwar das Thioanhydrid der Fenchylxanthogensäure:



Zur Messung der Lichtabsorption bedienten wir uns des König-Martensschen Spektralphotometers, dessen Spalt mit Hilfe einer Nernstschen Lampe beleuchtet wurde[1]). Die Rotationsmessungen geschahen mit Hilfe eines Polarisationsapparats nach Lippich. Als Lichtquelle benutzten wir auch in diesem Falle eine Nernstsche Lampe, indem ein reelles Bild von deren Stift auf den Eintrittsspalt eines mit dem Polarisationsapparat verbundenen Spektroskops à vision directe projiziert wurde.

[1]) Wie aus dem eben Gesagten ersichtlich, beziehen sich unsere Absorptionsmessungen nicht auf vollkommen spektralreines (homogenes) Licht. Da sie aber bei ganz identischen Bedingungen ausgeführt wurden, so sind sie untereinander unmittelbar vergleichbar.

Die nachstehenden Tabellen enthalten k, welches mit der Molekularkonzentration C_1 (Anzahl Grammoleküle der entsprechenden Substanz im Liter) durch die Gleichung $\frac{J}{J_0} = e^{-k C_1}$ verbunden ist. In dieser letztern bedeutet J die Intensität des durch eine 1 cm dicke Schicht der gefärbten Lösung hindurchgehenden Lichts, J_0 die Intensität des durch 1 cm dicke Schicht des entsprechenden farblosen Lösungsmittels hindurchgehenden Lichts; e die Basis der natürlichen Logarithmen. In den Tabellen sind statt der Werte C_1 immer die Gewichtskonzentrationen p (Anzahl Gramm der gefärbten Substanz im Liter) angegeben $\left(C_1 = \frac{p}{M}\right.$, indem M das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist$\left.\right)$. Ferner bedeutet $[\alpha]_\lambda$ das nach der Formel $[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha . 100}{l . C}$ berechnete spezifische Drehungsvermögen, C die Anzahl Gramm Substanz in 100 ccm Lösung, l die Länge der Beobachtungsröhre in dcm und λ die Wellenlänge des gebrauchten Lichtstrahls in $\mu\mu$. Die sämtlichen Messungen sind bei 20° ausgeführt worden.

In den Kurven sind stets auf der Abszissenachse die Wellenlängen, auf der Ordinatenachse die Werte von $[\alpha]_\lambda$, bzw. von k aufgetragen. Die Rotationskurven sind mit R, die Absorptionskurven mit A bezeichnet. Die gestrichelten Kurven beziehen sich überall auf Acetonlösungen, die ausgezogenen auf Toluollösungen.

Tabelle 1 (Kurventabelle 1).

Thioanhydrid der Fenchylxanthogensäure.

$$\left.\begin{matrix} Fen - O - CS \\ Fen - O - CS \end{matrix}\right\rangle S .$$

Lösungsmittel Toluol. $C = 6{\cdot}00$.

λ	687	670	657	641	631	622	612
$[\alpha]_\lambda$	− 35·97°	− 36·04°	− 36·06°	− 35·24°	− 34·31°	− 33·31°	− 31·64°
λ	600	589	572	559	547	536	527
$[\alpha]_\lambda$	− 29·20°	− 25·65°	− 18·07°	− 9·63°	+ 1·90°	+ 16·74°	+ 34·14°

Maximum bei 665 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $C = 5{\cdot}95$.

λ	701	682	656	631	612	588	553
$[\alpha]_\lambda$	− 52·65°	− 55·25°	− 57·26°	− 57·94°	− 57·25°	− 53·83°	− 37·96°
λ	527	517	508	504	500	496	
$[\alpha]_\lambda$	− 6·33°	+ 14·66°	+ 42·32°	+ 57·77°	+ 73·90°	+ 87·33°	

Maximum bei 624 $\mu\mu$.

Absorption.

Lösungsmittel Toluol. $p = 3{\cdot}07$.

λ	520	510	500	490	480	470	460	450
k	0·5	1·4	5·6	10·6	23·3	45·1	86·3	149·9

Lösungsmittel Aceton. $p = 3{\cdot}08$.

λ	520	510	500	490	480	470	460	450
k	—	0	2·1	5·9	18·3	38·7	78·3	135·0

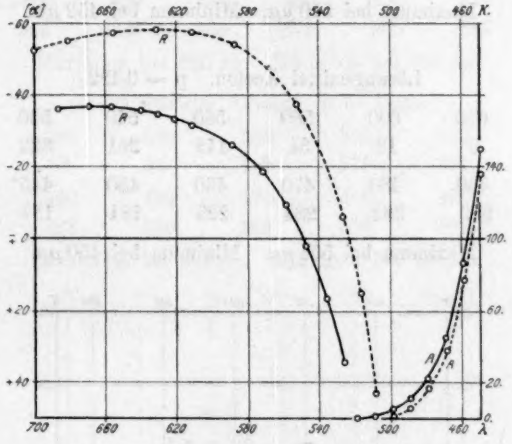
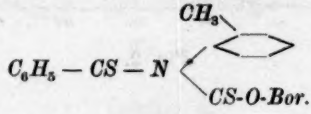


Fig. 1.

Tabelle 2 (Kurventabelle 2).

1-Phenyl-2-*o*-tolyl-3-*d*-bornylimidoxanthid.



Rotation.

Lösungsmittel Toluol. $C = 0{\cdot}1390$.

λ	657	622	590	573	559	547
$[\alpha]_\lambda$	+ 119°	+ 255°	+ 417°	+ 417°	+ 331°	+ 158°

Maximum bei 582 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $C = 0{\cdot}1424$.

λ	657	622	590	573	559	547
$[\alpha]_\lambda$	+ 77°	+ 190°	+ 337°	+ 351°	+ 323°	+ 182°

Maximum bei 574 $\mu\mu$.

Absorption.

Lösungsmittel Toluol. $p = 0{\cdot}496$.

λ	640	620	600	580	560	540	530
k	0	9	19	74	168	322	370
λ	520	510	500	490	480	470	460
k	409	418	407	368	316	254	201
λ	450	445	440				
k	185	194	229				

Maximum bei 510 $\mu\mu$. Minimum bei 452 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $p = 0{\cdot}492$.

λ	640	620	600	580	560	540	530	520	510
k	0	0	12	31	119	251	322	373	404
λ	500	490	480	470	460	450	445	440	
k	404	383	335	284	225	181	187	212	

Maximum bei 504 $\mu\mu$. Minimum bei 450 $\mu\mu$.

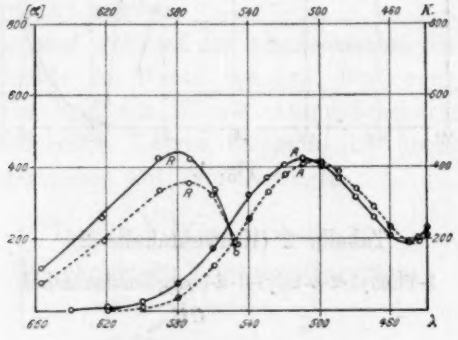
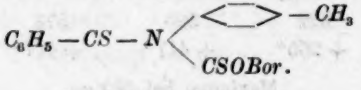


Fig. 2.

Tabelle 3 (Kurventabelle 3).

1-Phenyl-2-*p*-tolyl-*d*-bornylimidoxanthid.



Rotation.

Lösungsmittel Toluol. $C = 0{\cdot}1390$.

λ	657	603	590	582	578	573	559
$[\alpha]_\lambda$	+ 173°	+ 425°	+ 489°	+ 504°	+ 489°	+ 474°	+ 417°

Maximum bei 582 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $C = 0{\cdot}1424$.

λ	657	590	578	573	559	553	547
$[\alpha]_\lambda$	+ 140°	+ 380°	+ 420°	+ 450°	+ 435°	+ 365°	+ 310°

Maximum bei 570 $\mu\mu$.

Absorption.

Lösungsmittel Toluol. $p = 0{\cdot}494$.

λ	640	620	600	580	560	540	530	520	510
k	0	9	61	131	240	345	370	405	379
λ	500	490	480	470	460	450	445	440	
k	359	326	308	306	379	555	744	1022	

Maximum bei 520 $\mu\mu$. Minimum bei 475 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $p = 0{\cdot}496$.

λ	620	600	580	560	540	530	520	510
k	0	33	75	165	275	321	351	361
λ	500	490	480	470	460	450	445	440
k	361	328	310	283	308	394	514	760

Maximum bei 504 $\mu\mu$. Minimum bei 468 $\mu\mu$.

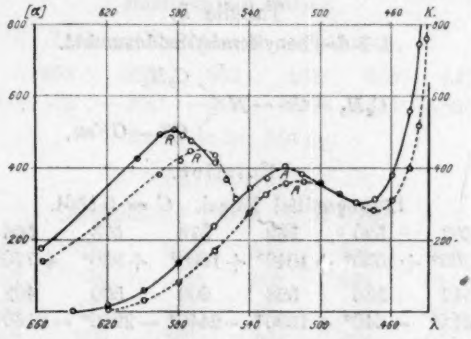


Fig. 3.

Tabelle 4.

1-2-*di*-Phenyl-*d*-bornylimidoxanthid.

$$C_6H_5 - CS - N \begin{cases} C_6H_5 \\ CS - OBor. \end{cases}$$

Rotation.

Lösungsmittel Toluol. $C = 0{\cdot}1468$.

λ	622	603	590	582	578	559	547
$[\alpha]_\lambda$	+ 242°	+ 340°	+ 399°	+ 405°	+ 408°	+ 327°	+ 129°
λ	536	528	492	478			
$[\alpha]_\lambda$	− 82°	− 279°	− 1290°	− 1500°			

Maximum bei 580 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $C = 0{\cdot}1456$.

λ	603	578	573	559	547	536
$[\alpha]_\lambda$	$+309°$	$+385°$	$+412°$	$+412°$	$+275°$	$+164°$

Maximum bei 565 $\mu\mu$.

Absorption.

Lösungsmittel Toluol. $p = 0{\cdot}45$.

λ	680	640	620	600	580	560	540	530	520
k	0	9	18	50	117	207	315	344	356
λ	510	500	490	480	470	460	450	445	440
k	360	333	287	254	227	231	314	415	568

Maximum bei 516 $\mu\mu$. Minimum bei 466 $\mu\mu$.

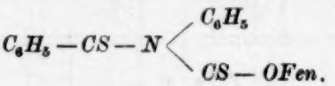
Lösungsmittel Aceton. $p = 0{\cdot}45$.

λ	680	640	620	600	580	560	540	530	520
k	0	0	0	15	65	150	279	312	339
λ	510	500	490	480	470	460	450	445	440
k	355	350	314	273	235	215	247	287	395

Maximum bei 510 $\mu\mu$. Minimum bei 460 $\mu\mu$.

Tabelle 5.

1-2-*di*-Phenylfenchylimidoxanthid.



Rotation.

Lösungsmittel Toluol. $C = 0{\cdot}1304$.

λ	622	603	590	582	578	573	566	559	553
$[\alpha]_\lambda$	$+630°$	$+900°$	$+1050°$	$+1040°$	$+1000°$	$+930°$	$+770°$	$+560°$	$+290°$
λ	547	542	536	528	508	500	492	486	478
$[\alpha]_\lambda$	$+15°$	$-315°$	$-640°$	$-1590°$	$-2440°$	$-2940°$	$-3160°$	$-3340°$	$-3530°$

Maximum bei 584 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $C = 0{\cdot}1302$.

λ	657	622	603	590	582	578	573	566	559
$[\alpha]_\lambda$	$+150°$	$+430°$	$+630°$	$+799°$	$+829°$	$+876°$	$+814°$	$+783°$	$+630°$
λ	553	547	528						
$[\alpha]_\lambda$	$+461°$	$+246°$	$-829°$						

Maximum bei 576 $\mu\mu$.

Absorption.

Lösungsmittel Toluol. $p = 0{\cdot}446$.

λ	680	640	600	580	560	540	530	520	510
k	7	9	70	143	244	346	366	389	380
λ	500	490	480	470	460	450	440		
k	355	303	264	247	273	381	742		

Maximum bei 520 $\mu\mu$. Minimum bei 472 $\mu\mu$.

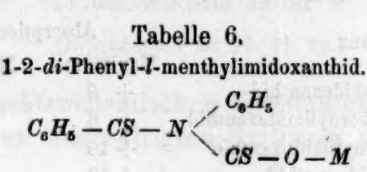
Lösungsmittel Aceton. $p = 0{\cdot}454$.

λ	680	640	600	580	560	540	530	520	510
k	0	6	51	112	193	299	333	369	374
λ	500	490	480	470	460	450	440		
k	364	346	317	279	289	361	596		

Maximum bei 508 $\mu\mu$. Minimum bei 465 $\mu\mu$.

Tabelle 6.

1-2-*di*-Phenyl-*l*-menthylimidoxanthid.



Rotation.

Lösungsmittel Toluol. $C = 0{\cdot}138$.

λ	622	603	590	582	573	559	547	536	528
$[\alpha]_\lambda$	−192°	−272°	−388°	−449°	−536°	−594°	−507°	−260°	0°
λ	508	492	478						
$[\alpha]_\lambda$	+580°	+870°	+1160°						

Maximum bei 560 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $C = 0{\cdot}138$.

λ	657	622	603	590	582	573	559	547	536	528
$[\alpha]_\lambda$	−33°	−105°	−185°	−301°	−348°	−507°	−579°	−594°	−522°	−261°

Maximum bei 550 $\mu\mu$.

Absorption.

Lösungsmittel Toluol. $p = 0{\cdot}454$.

λ	702	662	628	600	575	553	534	517	
k	14	16	24	46	125	243	357	402	
λ	502	489	477	466	455	446	437	429	422
k	383	339	290	262	262	339	571	960	1456

Maximum bei 514 $\mu\mu$. Minimum bei 460 $\mu\mu$.

Lösungsmittel Aceton. $p = 0{\cdot}448$.

λ	680	640	600	580	560	540	520	510
k	0	0	18	50	122	246	357	395
λ	500	490	480	470	460	450	440	
k	390	359	334	290	263	272	361	

Maximum bei 505 $\mu\mu$. Minimum bei 455 $\mu\mu$.

Fassen wir zunächst die Verhältnisse bei den Imidoxanthiden ins Auge, so tritt eine unverkennbare Regelmässigkeit hervor, und zwar in dem theoretisch zu erwartenden Sinne. Ersetzt man Aceton als Lösungsmittel durch Toluol, so wird bei jedem der fünf untersuchten Stoffe dieser Gruppe die gesamte Absorptionskurve nach dem roten Ende des

Spektrums verschoben, und eine ganz ähnliche Verschiebung erfährt auch die entsprechende Kurve der Rotationsdispersion, wie solches sofort aus den Kurventabellen 2 und 3 zu entnehmen ist, ebenso wie aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher für jedes Imidoxanthid der Betrag der Verschiebung der Maxima, bzw. der Minima entsprechenden Kurven in $\mu\mu$ angegeben ist[1]).

Substanz	Absorption		Rotationsdispersion
	Maximum	Minimum	Maximum
1-2-*di*-Phenyl-3-bornylimidoxanthid	+ 6	+ 6	+ 15
1-Phenyl-2-*o*-tolyl-3-*d*-bornylimidoxanthid	+ 6	+ 2	+ 8
1-Phenyl-2-*p*-tolyl-3-bornylimidoxanthid	+ 16	+ 7	+ 12
1-2-*di*-Phenyl-fenchylimidoxanthid	+ 12	+ 7	+ 8
1-2-*di*-Phenyl-*l*-menthylimidoxanthid	+ 9	+ 5	+ 10

Beim Thioanhydrid der Fenchylxanthogensäure finden wir ganz ähnliche Verhältnisse. Doch treten sie in diesem Falle nicht so prägnant hervor wie bei den Imidoxanthiden, da vom grünlichgelben Thioanhydrid nur ein kleiner Abschnitt der Absorptionskurve verfolgt werden konnte (Kurventabelle 1). Trotzdem sieht man sofort, dass die „Toluolkurve" im Vergleich zur „Acetonkurve" nach den weniger brechbaren Strahlen hin verschoben ist. In sehr deutlicher Weise ist dasselbe Verhalten beim Vergleich der entsprechenden Dispersionskurven zu ersehen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde für sechs verschieden gefärbte und zugleich optisch aktive Substanzen der Verlauf der entsprechenden Lichtabsorptionskurven und der Rotationsdispersionskurven in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, Toluol und Aceton, verfolgt.

2. Es hat sich herausgestellt, dass die „Toluolkurve" immer nach dem roten Ende des Spektrums verschoben ist im Vergleich zu der entsprechenden „Acetonkurve".

In ihrem Einfluss auf die Lichtabsorption und auf die Rotationsdispersion besteht demnach zwischen den beiden Lösungsmitteln ein vollkommener Parallelismus.

[1]) Die Zahlen dieser Tabelle stellen Differenzen dar zwischen derjenigen Wellenlänge, bei welcher eine der Toluollösung der betreffenden Substanz entsprechende Kurve über das Maximum, bzw. über das Minimum geht, und derjenigen Wellenlänge, welcher dieselbe Bedeutung für die Acetonlösung der in Frage stehenden Substanz zukommt.

St. Petersburg, Ende August 1911.

Spektrochemie des Stickstoffs. IX[1]).

Von

Julius Wilhelm Brühl †.

(Eingegangen am 17. 11. 11.)

Ableitung der spektrochemischen Konstanten des Stickstoffs in heterozyklischen ungesättigten Systemen (Heterozyklenen).

Inhalt:

1. Konstanten des Stickstoffs in Pyridinkörpern und im Δ^1-Tetrahydro-α-propylpyridin (Coniceïntypus). 2. Die Konstanten des Stickstoffs in Pyrazinen. 3. Die Konstanten des Stickstoffs in Pyridazin. 4. Konstanten des Carbimstickstoffatoms in den Systemen Osotriazol, Furazan, Isoxazol und Pyrazol. 5. Konstanten des Stickstoffs im Pyrrol. 6. Konstanten des Carbimstickstoffs in den Glyoxalidinen (zyklischen Alkylamidinen). 7. Konstanten des Carbimstickstoffs in den Benzoglyoxalinen (zyklischen Phenylenamidinen). 8. Konstanten des Carbimstickstoffs in Phenyloxazolinen. 9. Konstanten des Stickstoffs in Chinolinverbindungen. 10. Konstanten des Stickstoffs in Isochinolinverbindungen. 11. Konstanten des Stickstoffs in Chinoxalinverbindungen.

In der vorhergegangenen Abhandlung sind die optischen Funktionen des mit Kohlenstoff in sogenannter doppelter Bindung vereinigten Stickstoffs, des „Carbimstickstoffs“ $N{=}C$ in *offenen* (*azyklischen*) *Ketten* abgeleitet worden, und zwar sowohl in *nicht konjugierten* als auch in *konjugierten* Gebilden. In der vorliegenden Arbeit soll nun das praktisch und theoretisch gleich wichtige Thema der spektrochemischen Funktionen des Stickstoffs in *ringförmigen* Systemen behandelt werden. Wir beginnen diese Untersuchungen mit den

1. Konstanten des Stickstoffs in Pyridinkörpern und im Δ^1-Tetrahydro-α-propylpyridin (Coniceïntypus).

In der folgenden Tabelle 1 sind die Atomkonstanten des Stickstoffs im Pyridin und in den Homologen desselben zusammengestellt, welche aus den beobachteten Molrefraktionen und -dispersionen dieser Körper unter Zugrundelegung der Strukturformel abgeleitet worden sind;

[1]) Vgl. I, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 193 (1895); II, **16**, 226 (1895); III, **16**, 497 (1895); IV, **16**, 512 (1895), V, **22**, 373 (1897); VI, **25**, 577 (1898); VII, **26**, 48 (1898); VIII, **79**, 1 (1912).

Die vorhergehende Arbeit VIII, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 1 (1912), war von Brühl irrtümlich mit VII bezeichnet worden, während die VII. Arbeit dort übersehen war. Vgl. auch loc. cit. Anm. 1. Eisenlohr.

indem man von den molekularen Werten die optischen Äquivalente des mit dem Stickstoff vereinigten Restes, nebst den Inkrementen für die äthenoiden Bindungen abzog. Also bei dem Pyridin selbst, $C_5H_5\overline{\ }_2N$, ergab sich die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs, indem von den molekularen Konstanten des Pyridins, I 38 [Abhandlung I, Versuchsreihe Nr. 38, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 201 und 214ff. (1895)], die spektrochemischen Äquivalente für $C_5H_5\overline{\ }_2$ abgezogen wurden. Für das Stickstoffatom in den Körpern der Pyridinreihe benutzte ich in der Folge das Symbol $^{C}{-}N{=}^{C}$ oder N^{Pd}.

Tabelle 1.

Spektrochemische Konstanten des N in Pyridinkörpern, .

			r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
I 38.	1. Pyridin I, *Kahlbaum*	$C_5H_5\overline{\ }_2N$	2·888	2·916	0·235
I 38.	2. „ II, „	„	2·908	2·936	0·235
I 38.	3. „ III, Sammlung	„	2·858	2·886	0·235
I 52.	4. α-Methylpyridin, *Ladenburg*	$C_6H_7\overline{\ }_2N$	3·187	3·213	0·304
I 52.	5. „ *Stoehr*	„	3·177	3·203	0·294
I 52.	6. „ *Kahlbaum*	„	3·167	3·193	0·314
I 53.	7. β-Methylpyridin	„	3·077	3·103	0·304
I 78.	8. β-Athylpyridin	$C_7H_9\overline{\ }_2N$	3·196	3·220	0·313
	Zusammenstellung.				
	1. Pyridin (Mittel aus 3 Versuchen)	$C_5H_5\overline{\ }_2N$	2·885	2·913	0·235
	2. α-Methylpyridin (Mittel aus 3 Vers.)	$C_6H_7\overline{\ }_2N$	3·177	3·203	0·304
	3. β-Methylpyridin	„	3·077	3·103	0·304
	4. β-Äthylpyridin	$C_7H_9\overline{\ }_2N$	3·196	3·220	0·313
	Hauptmittelwerte für $^{C}{-}N{=}^{C} = N^{Pd}$		3·084	3·110	0·289
	Δ		+ 0·112	+ 0·110	+ 0·024
			− 0·199	− 0·197	− 0·054

Betrachtet man die vorstehende Tabelle 1, so zeigt sich zunächst die grosse Genauigkeit der betreffenden Versuche. Für das Pyridin liegen drei Reihen von Beobachtungen vor, welche Atomrefraktionen ergaben, die erst in der zweiten Dezimale Unterschiede zeigen, und die Atomdispersionen sind sogar absolut gleich bei allen diesen drei Versuchen. Auch beim α-Methylpyridin liegen drei Beobachtungsreihen vor, aus welchen folgt, dass die Versuchsfehler für Refraktion und Dispersion höchstens zwei Einheiten der zweiten Dezimale erreichen.

Aus der „Zusammenstellung" ist dann ersichtlich, dass dem Anfangsgliede der Reihe, dem Pyridin selbst, merklich kleinere Kon-

stanten zukommen als den Homologen, ein Resultat, für welches zahlreiche Präcedenzfälle vorliegen; ferner, dass mit wachsendem Molgewicht ein leichtes Anwachsen der Konstanten stattfindet — ebenfalls eine häufig wiederkehrende Erscheinung in homologen Reihen.

Die hier auftretende Stellungsisomerie: Substitution in α- oder in β-Stellung zum Stickstoff, ist von keinem erheblichen Einfluss auf die Konstanten, wie nach allen Erfahrungen auch zu erwarten war, und in der vorigen Abhandlung noch näher nachgewiesen worden ist.

Die Abweichungen der Konstanten der betreffenden Verbindungen von den Hauptmittelwerten Δ betragen für die Atomrefraktion in maximo 0·199 oder ca. 6 % des Hauptmittels, und für die Atomdispersion 0·054 oder ca. 18·5 %. Diese Abweichungen rühren indessen nicht von Versuchsfehlern her, wie sich aus allem vorstehenden mit Bestimmtheit ergibt, sondern beruhen auf der erwähnten Sonderstellung des Anfangsgliedes in dieser homologen Reihe.

Berechnen wir daher, wie es für künftige Benutzung zur Vorausbestimmung unbekannter Molrefraktionen und -dispersionen von Pyridinderivaten zweckmässig sein wird, die Konstanten des Stickstoffs in den Homologen des Pyridins, mit Fortlassung dieses Anfangsglieds selbst, so ergibt sich das folgende:

Tabelle 1a.

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
α-Methylpyridin	C_6H_7N	3·177	3·203	0·304
β-Methylpyridin	„	3·077	3·103	0·304
β-Äthylpyridin	C_7H_9N	3·196	3·220	0·313
Mittelwerte für $^{C}\!-\!N^{=C} = N^{Pd}$		3·150	3·175	0·307
Δ	+	0·046	0·045	0·006
	−	0·073	0·072	0·003

Die Abweichungen vom Mittelwerte, Δ, betragen also jetzt in maximo für die Atomrefraktion — 0·073 oder 2·3 %, und für die Atomdispersion + 0·006 oder nur 2 % vom Mittel — ein sehr befriedigendes Resultat.

Es ist interessant, diese Mittelwerte der Konstanten des Stickstoffs in den Pyridinhomologen zu vergleichen mit den in frühern Abhandlungen abgeleiteten Konstanten dieses Elements in einigen andern Klassen von Verbindungen (vgl. Tabelle 2, S. 484).

Es zeigt sich zunächst, dass sämtliche Konstanten und insbesondere die Dispersionskonstanten des Stickstoffs in den Pyridinhomologen (7.) durchgehends höher sind als diejenigen in den aliphatischen Tertiäraminen (1.), $N(CH_2R)_3$. Bei beiden Verbindungstypen sind alle drei

Tabelle 2.

Konstanten des Stickstoffs in einigen Bindungsformen.

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
1. Tertiäre aliphat. Amine (Mittel)[1]	$N^{(-C-)_3}$	2·924	2·996	0·191
2. Alkylalkylidenamine (Mittel)[2]	$^{C}-N=^{C}$	4·035	4·040	0·250
3. Dialkylcarbimid[3]	$^{C}-N=^{C}$	3·91	3·91	0·23
4. Aliph. Carbiminstickstoff (Hauptmittel)	$^{C}-N=^{C}$	3·973	3·975	0·240
5. Aliph. Oxime (Mittel)[4]	$^{O}-N=^{C}$	3·921	3·935	0·251
6. Generalmittel aus 2., 3. u. 5. für aliph. Carbimstickstoff	$^{C}-N=^{C}$ und $^{O}-N=^{C}$	3·947	3·955	0·246
7. Pyridinhomologe (Mittel)	$^{C}-N=^{C} = N^{Pd}$	3·150	3·175	0·307

Valenzen des Stickstoffs mit Kohlenstoff abgesättigt, in den aliphat. Tertiäraminen mit drei Kohlenstoffatomen in je einfacher Bindung, dagegen in den Pyridinverbindungen, wenn man die übliche Strukturformel zugrunde legt, nur mit zwei Kohlenstoffatomen, von denen

N

jedoch das eine in sogenannter doppelter Verkettung vorhanden ist (Carbimform des Stickstoffs $^{C}-N=^{C}$). In demselben Grade der Absättigung wie in den Pyridinverbindungen befindet sich der Stickstoff auch in den azyklischen Alkylalkylidenaminen (2.), $RN = CHR$, und in den Dialkylcarbimiden (3.), $RN = C = NR$. Das Hauptmittel (4.) der Konstanten des Stickstoffs in diesen beiden Klassen stimmt nahe überein mit den Konstanten dieses Elements in den aliphatischen Oximen (5.), $HO - N = CHR$, in welchem eine der Stickstoffvalenzen statt mit Kohlenstoff mit Sauerstoff abgesättigt ist. Das Generalmittel (6.) für sämtliche Stickstoffkonstanten in Alkylalkylidenaminen, Dialkylcarbimiden und Oximen ist sehr bedeutend höher als die Mittelwerte in den aliphatischen Tertiäraminen, und dies rührt, wie auf der Hand liegt, von dem Vorkommen der doppelten Stickstoff-Kohlenstoffbindung (Carbimbindung) in den Alkylalkylidenaminen, Dialkylcarbimiden und Oximen her. — Da ist es nun sehr auffallend, dass die Refraktionskonstanten des Stickstoffs in den Pyridinhomologen beträchtlich kleiner sind als die Refraktionskonstanten, welche das Generalmittel aus Alkylalkylidenaminen, Dialkylcarbimiden und Oximen für das Stickstoff-

[1]) III. Abh., Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 504 (1895).
[2]) VIII. Abh., loc. cit. **79**, 30 (1912).
[3]) Loc. cit.
[4]) Loc. cit. **16**, 521 (1895).

atom $^{c}-N=^{c}$ und $^{o}-N=^{c}$ aufweist. Die Dispersionskonstanten sind dagegen bei den Pyridinhomologen höher als in dem Generalmittel aus den genannten azyklischen Verbindungen, und zwar um ca. 25 % des Dispersionswertes jenes Generalmittels.

Diese numerischen Beziehungen der Konstanten des Stickstoffs sind sehr interessant, aber auch recht kompliziert. Betrachtet man die Strukturformeln der Pyridinhomologen: und , wo x einen beliebigen Alkylsubstituenten bezeichnet, so ergibt sich zunächst, dass in diesen zyklischen Gebilden konjugierte Doppelbindungen enthalten sind. Diese Konjugationen dürften aller Wahrscheinlichkeit nach nicht oder nicht so vollständig „neutral" sein wie in den entsprechenden Benzolkörpern, da das Pyridinsystem ein heterozyklisches ist, d. h. die sechs Ringglieder ungleichartig sind und sich nicht in dem Masse wie im Benzolsystem das Gleichgewicht halten können. Die Konjugationen sind somit im vorliegenden Falle nicht „neutral", sondern „aktuell"[1]). Man hätte demnach in erster Linie eine optische „*Exaltation*" des Systems zu erwarten gehabt. — Anderseits ist aber zu erwägen, dass das Pyridinsystem ein ungesättigt heterozyklisches — ein „heterozyklenes" ist.

In der vorhergehenden Abhandlung ist nun nachgewiesen worden, dass in allen dort untersuchten heterozyklenen Gebilden: vom Typus des Tetrahydropyridins oder Coniceïns, des Pyrrols und Thiophens, ferner vom Typus des Osotriazols, Furazans und der ringförmigen Amidine, eine „*Depression*" der spektrochemischen Funktionen des Systems stattfindet. Eine solche optische Depression ist charakteristisch für alle heterozyklenen Systeme, wie sich aus dem Folgenden noch weiter ergeben wird, und liegt auch bei den hier erörterten Verbindungen des Pyridintypus vor. — Ausser diesen beiden soeben besprochenen kommt hier aber noch ein dritter konstitutiver Einfluss hinzu. Die Pyridinverbindungen verhalten sich wie in vielen andern Beziehungen so auch in der Hinsicht ähnlich den Benzolverbindungen, als beim Ersatz der Wasserstoffatome des Ringes gegen Alkyle die spektrochemischen Funktionen des Systems eine spezielle Erhöhung erfahren. Bei den Homologen des Benzols ergibt sich so ein deutliches Anwachsen der Konstanten der Äthenoidbindungen. Bei den Homologen des Pyridins haben wir die analoge Erhöhung der optischen

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 887 (1907).

Funktionen des Systems auf die Konstanten des Stickstoffs übertragen, welche, wie wir sahen, gegenüber denjenigen des Anfangsgliedes der Reihe ebenfalls eine merkliche Erhöhung aufweisen[1]).

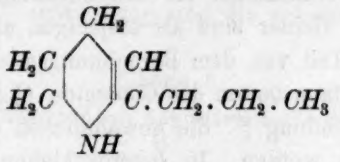
Wir haben es somit hier mit dreierlei, in ihren spektrochemischen Wirkungen entgegengesetzten konstitutionellen Einflüssen zu tun: erstens werden die optischen Funktionen des Pyridinringes durch die vorliegenden Konjugationen *erhöht*, zweitens werden diese Funktionen infolge der heterozyklenen Beschaffenheit dieses Ringgebildes *herabgedrückt*, und drittens werden diese Funktionen durch Eintritt von Alkylen in das Ringsystem wieder in entgegengesetztem Sinne verändert, nämlich abermals *erhöht*. Diese dreierlei Einflüsse können sich superponieren und kreuzen. Die spektrochemische *Depression* infolge von heterozyklenem Ringschluss ist offenbar im vorliegenden Falle in bezug auf *Refraktion* so überwiegend, dass hierdurch die Wirkung der auf Konjugation und Substitution beruhenden optischen Exaltation überkompensiert wird. Infolgedessen sind die *Refraktions*konstanten des Stickstoffatoms in den Pyridinhomologen, wie die Tabelle 2 zeigt, erheblich *kleiner* als das Generalmittel der Refraktionskonstanten dieses Elements aus den Alkylalkylidenaminen, Dialkylcarbimiden und aliph. Oximen, welche Körper nicht, wie die Pyridinverbindungen, heterozyklen, sondern azyklisch sind. Allein die auch im vorliegenden Falle, wie allgemein, soviel sensitivere und konstitutivere Dispersion lässt die exaltierenden Wirkungen der Konjugationen nicht durch die stattfindenden deprimierenden Einflüsse zum Verschwinden bringen, und die im Pyridinringe vorkommenden Konjugationen geben sich daher

[1]) Solche Änderungen der spektrochemischen Funktionen eines Systems vom Anfangsgliede zu den nächsten Gliedern einer homologen Reihe bestehen zwar meistens, wie in den Benzol- und Pyridinverbindungen, in einem Anwachsen der Konstanten für eine bestimmte Zusammensetzungsdifferenz, indessen kommen in andern homologen Reihen auch Abnahmen der Konstanten vor, wie seit langem bekannt ist [vgl. unter anderm die Tabellen in meiner Abhandlung in der Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 151 ff. (1891)]. Zu derartigen Systemen, bei welchen die Konstanten infolge von Substitutionen abnehmende Tendenz zeigen, gehören auch die vor kurzem von K. Auwers und F. Eisenlohr [Ber. d. d. chem. Ges. 43, 806, 827 (1910)] untersuchten Typen von Verbindungen, bei denen in ein offenes oder auch carbozyklisches (jedoch weder aromatisches, noch heterozyklisches) System Alkyle und andere Substituenten an Stelle von Wasserstoff in einen konjugierten Komplex, z. B. in $C=C-C=C$, eintreten. Diese Abnahmen haben die genannten Forscher als „Störungen“ bezeichnet. Solche Störungen können, wie aus dem Obigen ersichtlich, ebensowohl in einer Zunahme wie in einer Abnahme der spektrochemischen Funktionen (in einer „Exaltation“ wie in einer „Depression“) bestehen, je nach dem speziellen Charakter des betreffenden Körpertypus.

durch die Exaltation der *Dispersion* noch sehr deutlich zu erkennen. Denn die Atom*dispersion* des Stickstoffs der Pyridinhomologen ist, wie schon erwähnt, um nicht weniger als 25 % *grösser* als diese nämliche Konstante bei den azyklischen und konjugationslosen Alkylalkylidenaminen, Dialkylcarbimiden und aliph. Oximen.

Δ^1-Tetrahydro-α-propylpyridin (γ-Coniceïn).

Diesem Derivat des Pyridins wird die Strukturformel:



zugeschrieben[1]). Es ist der einzige Repräsentant des in der Alkaloidchemie wichtigen Typus von tetrahydrierten Pyridinabkömmlingen, welcher bisher spektrochemisch untersucht werden konnte. — Das Coniceïn verhält sich, wie am angeführten Orte gezeigt wurde, wie alle andern heterozyklenen Gebilde, insofern die spektrochemischen Funktionen eines solchen Systems eine Depression aufweisen. Wenn wir in der üblichen Weise die Konstanten des Stickstoffatoms im Coniceïn ableiten, indem also von den Molrefraktionen und der Moldispersion des Körpers $C_8H_{15}\overline{\rceil}N$, die optischen Äquivalente des Restes $C_8H_{15}\overline{\rceil}$ abgezogen werden, so wird die gesamte Eigenart dieses Gebildes, namentlich die erwähnte optische Depression, auf die Zahlenwerte des Stickstoffatoms übertragen. Auf diesem Wege ergibt sich:

Tabelle 3.

			M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
V 183.	γ-Coniceïn	$C_8H_{15}\overline{\rceil}N$	39·03	39·22	1·06
		$C_8H_{15}\overline{\rceil}$	37·301	37·480	1·082
		N	1·729	1·740	— 0·022

Die Werte für das Stickstoffatom sind hier viel kleiner als bei den Pyridinhomologen, was zu einem Teil daher rührt, dass der Stickstoff im Coniceïn nicht in Carbimform, $^{C}{-}N{=}^{C}$ vorkommt, wie in den überdies auch noch konjugierte Komplexe enthaltenden Pyridinverbindungen, sondern in einer *ähnlichen* Form wie in den Pyperidinverbindungen und in den sekundären aliphatischen Aminen, $^{H}N(-^{C}-)_2$, deren

[1]) Vgl. Abh. VIII., Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 40 (1912).

Konstanten noch kleiner sind als diejenigen tertiärer aliphatischer Amine[1]). Diesen drei Verbindungsformen entsprechen folgende Werte:

Tabelle 4.

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Pyridinhomologe	$C-N=C$	3·150	3·175	0·307
Aliph. Sekundäramine	$HN(-C-)_2$	2·604	2·649	0·135
Coniceïn	$HN<\begin{smallmatrix}C\\C=C\end{smallmatrix}$	1·729	1·740	— 0·022

Dass sämtliche Konstanten für den Stickstoff des Coniceïns sogar noch so sehr viel kleiner sind als diejenigen aliphatischer Sekundäramine, kommt zum Teil von dem Berechnungsmodus her. Bei der Ableitung der Stickstoffkonstanten des Coniceïns, $C_8H_{15}\sqsubset N$, sind nämlich für die äthenoide Bindung $\sqsubset$ die gewöhnlichen optischen Äquivalente derselben eingesetzt worden. In heterozyklenen Gebilden, wie dem Coniceïn, kommen aber der Äthenoidbindung, wie wir jetzt wissen, sicherlich viel kleinere optische Äquivalente zu als in olefinischen oder in carbozyklischen Körpern, die Zahlenwerte sind aber zurzeit noch unbestimmbar. Bei der eingeschlagenen Art der Berechnung werden also augenscheinlich die Konstanten des Stickstoffs vermindert, indem zu grosse Äquivalente für die Äthenoidbindung eingesetzt werden. — Dass der *Dispersions*wert des Stickstoffatoms im Coniceïn sogar ein negatives Vorzeichen erhalten hat, mag eine Zufälligkeit dieser Einzelbeobachtung sein, gewiss werden aber auch anderweitige Δ'-Tetrahydro-α-alkylpyridine auf dem eingeschlagenen Wege der Berechnung nur eine minimale Atomdispersion für das Stickstoffatom ergeben. Die so unter allgemeinen konventionellen Annahmen abgeleiteten spektrochemischen Konstanten für das Stickstoffatom des Coniceïns haben nichtsdestoweniger gerade so wie die bei den Pyridinverbindungen ermittelten Konstanten einen praktischen Wert. Sie können in Zukunft zur Vorausbestimmung der Molrefraktion und -dispersion von dem Coniceïn analogen und homologen Verbindungen mit einem gewissen Grade von Annäherung benutzt werden, in soweit man eine solche auf Grund von Zahlenverhältnissen, die aus einem einzigen Versuchsobjekt abgeleitet worden sind, erwarten darf. Somit haben diese Konstanten nur eine vorläufige Gültigkeit.

2. Die Konstanten des Stickstoffs in Pyrazinen.

In der folgenden Tabelle 5 sind die spektrochemischen Konstanten für jedes der beiden gleichartigen Stickstoffatome in dem Pyrazin und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 502 u. 504 (1895).

seinen Homologen zusammengestellt, welche Zahlenwerte unter Zugrundelegung der Struktur für das Pyrazinsystem, also der Saturationsformel $C_4H_4\diagup\!\!\diagdown N_2$ für das Pyrazin selbst, berechnet wurden, indem man von den Molrefraktionen, bzw. -dispersionen in jeder Versuchsreihe die betreffenden optischen Äquivalente der mit N_2 vereinigten Reste $C_4H_4\diagup\!\!\diagdown$ usw. abzog und die erhaltenen Differenzen für N_2 halbierte.

Tabelle 5.

Spektrochemische Konstanten des Stickstoffs in Pyrazinkörpern,

			r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
V 147.	1. Pyrazin, $t = 60{\cdot}9°$	$C_4H_4\diagup\!\!\diagdown N_2$	3·371	3·363	0·310
V 147.	2. „ $t = 66{\cdot}1°$	„	3·426	3·423	0·305
V 206.	3. „ gelöst in Alkohol	„	3·296	3·288	0·315
	Pyrazin, Mittel:	„	3·364	3·358	0·310
V 156.	4. Methylpyrazin	$C_5H_6\diagup\!\!\diagdown N_2$	3·316	3·311	0·355
I 67.	5. 2. 5-Dimethylpyrazin	$C_6H_8\diagup\!\!\diagdown N_2$	3·540	3·535	0·414
I 98.	6. 3. 2. 5-Äthyldimethylpyrazin	$C_8H_{12}\diagup\!\!\diagdown N_2$	3·649	3·597	0·423
für alle Pyrazine, Hauptmittel:		$N^{Pz} = {}^{C}\!-\!N\!=\!{}^{C}$	3·467	3·450	0·376
für die Pyrazinhomologen, Mittel:		$N^{Pz} = {}^{C}\!-\!N\!=\!{}^{C}$	3·502	3·481	0·397
„ „	„ absolute Abweichnng vom Mittel	Δ	+0·147 / −0·186	+0·116 / −0·170	+0·026 / −0·042
„ „	„ maximale Abweichung vom Mittel in %	Δ %	5·3	5·0	10·6

Bei Durchsicht der in vorstehender Tabelle 5 enthaltenen Resultate zeigt sich zunächst an dem Pyrazin selbst, für welches drei Reihen von Versuchen vorliegen, der Grad der erreichten Genauigkeit der Messungen. Da das Pyrazin erst bei 47° schmilzt, so musste es bei höherer Temperatur untersucht werden. Die beiden bei 60·9 und 66·1° ausgeführten Bestimmungen ergeben, besonders in Anbetracht der bei erhöhter Temperatur auftretenden Schwierigkeiten der Messung, eine sehr befriedigende Übereinstimmung. Zur Kontrolle wurde noch eine Reihe von Beobachtungen in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher

Temperatur vorgenommen, deren Ergebnisse den bei höherer Temperatur im Schmelzflusse erhaltenen sehr nahe kommen. Die grössten Abweichungen unter den entsprechenden Zahlenwerten aller dieser drei einzelnen Versuchsreihen am Pyrazin betragen nur 3 bis 4 %.

Auch in der Pyrazinreihe ergibt sich mit wachsendem Molgewicht ein Ansteigen der Konstanten, welches bei der Dispersion am regelmässigsten auftritt. Die beiden ersten Glieder der homologen Reihe, Pyrazin und Methylpyrazin, zeigen noch wenig Verschiedenheit, erst vom dritten Gliede ab werden die Konstanten auch in bezug auf Refraktion ansteigend. — Ausser dem Hauptmittel der Konstanten des Stickstoffatoms für sämtliche vier untersuchten Glieder der Pyrazinreihe sind hier auch wieder, wie bei den Pyridinverbindungen, die Mittelwerte für die Homologen der Grundsubstanz besonders berechnet worden. Da das Pyrazin und das Methylpyrazin nur wenig verschiedene Zahlenwerte aufweisen, so wäre es für die Ableitung der Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs in den Homologen des Pyrazins vielleicht am zweckmässigsten, beide Anfangsglieder der Reihe fortzulassen. Das dann hier noch übrig bleibende Beobachtungsmaterial, zwei Homologe, ist aber nicht ausreichend, um mit Zuverlässigkeit annehmen zu dürfen, dass die Konstanten auch in den höhern Gliedern diejenige Stetigkeit besitzen, welche bei den zwei letzten der vorliegenden Versuchsobjekte, dem Dimethylpyrazin und dem Äthyldimethylpyrazin, in die Augen fällt. Aus diesem Grunde ist hier, wie in der Pyridinreihe, für die Berechnung der Mittelwerte der Konstanten bei den Homologen nur das Anfangsglied selbst, also das Pyrazin, fortgelassen worden. Bezeichnet als Δ sind dann die grössten absoluten Abweichungen der einzelnen Konstanten bei dem Methyl-, Dimethyl- und Äthyldimethylpyrazin von ihren gemeinsamen Mittelwerten, und ebenso als Δ % die prozentischen Maximalabweichungen. Diese letztern erreichen, wie man sieht, in bezug auf die Refraktion ca. 5 %, und etwa das Doppelte in bezug auf die Dispersion des Stickstoffatoms. Berücksichtigt man, dass sowohl die gesamten Versuchsfehler, als auch alle speziellen konstitutiven Einflüsse auf diese kleinen Zahlenwerte der Atomkonstanten abgewälzt sind, so darf die Stetigkeit derselben in den verschiedenen Homologen des Pyrazins als eine recht genügende bezeichnet werden. Man wird also diese mittlern Atomrefraktionen und die entsprechende Atomdispersion des Stickstoffs in den Homologen des Pyrazins mit guter Annäherung für künftige Vorausbestimmungen der Molrefraktion, bzw. -dispersion von Pyrazinderivaten verwenden können.

Vergleicht man die spektrochemischen Konstanten des Stickstoffatoms in den Pyrazin- und in den Pyridinhomologen, so ergibt sich folgendes:

Tabelle 6.

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Pyridinhomologe (Mittel)	$N^{Pd} = C - N = C - C = C$	3·150	3·175	0·307
Pyrazinhomologe „	$N^{Pz} = C - N = C - C = N$	3·502	3·481	0·397

Sämtliche Konstanten des Stickstoffatoms sind bei den Pyrazinverbindungen grösser als bei den Pyridinverbindungen, und zwar erreicht der Unterschied ca. 11% hinsichtlich der Refraktion und sogar über 29% bezüglich der Dispersion. Wieder ist die letztere Äusserung weitaus die konstitutivere. — Auf welche speziellen Ursachen diese Grössenverhältnisse in den Konstanten der beiden Verbindungstypen zurückzuführen sein mögen, lässt sich zurzeit nicht mit Sicherheit sagen[1]).

3. Die Konstanten des Stickstoffs im Pyridazin.

Das spektrochemische Verhalten des dem Pyrazin isomeren Pyridazins ist ein sehr interessantes. Wie schon in der VIII. Abhandlung[2]) gezeigt worden ist, sind sowohl die Molrefraktionen als auch die Moldispersion des Pyrazins beträchtlich grösser als diejenigen des Pyridazins.

Tabelle 7.

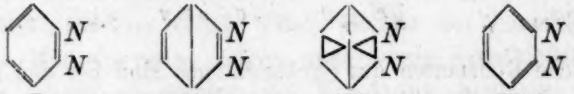
			M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
V 147 u. 206.	Pyrazin (Mittel)	$C_4H_4N_2$	22·44	22·63	1·15
V 148.	Pyridazin	$C_4H_4N_2$	21·98	22·15	0·99

Den Konstanten der Stickstoffatome des Pyridazins werden je nach der zugrundegelegten Strukturformel verschiedene Zahlenwerte zu erteilen sein, wie dies auch beim Pyrazin, Pyridin und bei andern

[1]) Dass die Konstanten des Stickstoffs bei den Pyrazinhomologen sich grösser ergeben als diejenigen bei den Pyridinhomologen, rührt möglicherweise hauptsächlich daher, dass bei den erstern Verbindungen eine, bei den zweiten aber zwei normale Äthenoidbindungen in Rechnung gestellt worden sind. Wenn nämlich, wie oben als wahrscheinlich bezeichnet werden durfte, die optischen Äquivalente der Äthenoidbindung in diesen wie in allen heterozyklenen Systemen in Wirklichkeit anormal, und zwar kleiner sind als die in Rechnung gestellten, aus azyklischen Gebilden abgeleiteten, so werden offenbar die Diskrepanzen mit der Anzahl der in den Körpern vorkommenden Äthenoidbindungen anwachsen. Haben durch diese Art der Berechnung die Stickstoffkonstanten bei den Pyrazinverbindungen eine Depression erfahren, so wird bei den Pyridinverbindungen, mit ihrer doppelten Anzahl von Äthenoidgruppen, die Depression noch stärker, die Stickstoffkonstanten werden noch mehr verkleinert sein.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 17 (1912).

Systemen von mehrdeutiger Konstitution der Fall ist. Für das Pyridazin kommen, wenn man von der analogielosen und daher spektrochemisch undiskutierbaren sogenannten zentrisch-potentiellen Strukturformel abzieht, noch vier Symbole in Betracht, nämlich:



I II III IV

In der VIII. Abhandlung (S. 496) wurde bereits gezeigt, dass nach dem spektrochemischen Verhalten des Pyridazins und seiner Isomeren Pyrazin und Äthylencyanid die Formel IV als die wahrscheinlichste zu gelten hat. Es ist jedoch nicht ohne Interesse, diese Frage hier nochmals, und zwar von ganz andern Gesichtspunkten aus, zu prüfen.

Beide Stickstoffatome des Pyridazins sind ohne allen Zweifel, wie beim Pyrazin, völlig gleichartig, wie es auch alle obigen Strukturformeln ausdrücken. Bei der Ableitung der spektrochemischen Konstanten dieser Stickstoffatome ist zu berücksichtigen, dass die Formel III keine, die Formel I zwei und die Formeln II und IV je eine äthenoide Bindung enthalten. Indem man nun von der beobachteten Molrefraktion, bzw. -dispersion des Pyridazins die den jeweiligen Strukturformeln entsprechenden spektrochemischen Äquivalente des mit dem Stickstoff vereinigten Rests, C_4H_4 oder $C_4H_4\urcorner_2$ oder $C_4H_4\urcorner$, abzieht, ergeben sich die Konstanten des Stickstoffs in den verschiedenen Bindungsformen der betreffenden Struktursymbole. In I und II ist diese Bindungsform des Stickstoffs eine diazoartige, $^{c}-N=N-^{c}$, in III entspricht sie derjenigen alkylierter Hydrazine, $^{c}_{c}\!>\!N-N\!<\!^{c}_{c}$, und in IV ist die Bindung des Stickstoffs, $^{c}\!=\!N-N\!=\!^{c}$, eine ähnliche wie in den Ketazinen $R_2C=N-N=CR_2$ und andern analog konstituierten Körpern, von denen noch zu reden sein wird.

Durch meine frühern Untersuchungen sind nun sowohl die spektrochemischen Konstanten des diazoartig gebundenen Stickstoffatoms $^{c}-N\!=\!^{N}$, als auch diejenigen des Stickstoffs $(-^{c}-)_2N-^{N}$ in alkylierten Hydrazinen, und die Konstanten des carbimischen Stickstoffatoms $^{c}\!=\!N-^{N}$ der Ketazine und analog gebauter Substanzen bekannt. Daher wird die Bestimmung der Konstanten dieses Elements auch seine Bindungsweise im Pyridazin feststellen und hierdurch ein Mittel an die Hand geben können, unter den verschiedenen möglichen Strukturformeln des Pyridazins die wahrscheinlichste zu finden.

Die folgende Tabelle 8 enthält die Ableitung dieser den obigen vier Strukturformeln entsprechenden Stickstoffkonstanten.

Tabelle 8.

				a	Na	$\gamma - a$
Pyridazin III	$C_4H_4N_2$	beob.	M	21·98	22·15	0·99
für III	C_4H_4	ber.	R	13·872	14·208	0·30
für $N_2 = {}^{(-C-)_2}N-N^{(-C-)_2}$		ber.	r	8·108	7·942	0·69
für $N = {}^{(-C-)_2}N-N$		ber.	r	4·054	3·971	0·35
Pyridazin I	$C_4H_4{\diagup\!\!\diagdown}_2N_2$	beob.	M	21·98	22·15	0·99
für I	$C_4H_4{\diagup\!\!\diagdown}_2$	ber.	R	17·544	17·622	0·76
für $N_2 = {}^{C-N=N-C}$		ber.	r	4·436	4·528	0·23
für $N = {}^{C-N=N}$		ber.	r	2·218	2·264	0·12
Pyridazin II und IV	$C_4H_4{\diagup\!\!\diagdown}N_2$	beob.	M	21·98	22·15	0·99
für II	$C_4H_4{\diagup\!\!\diagdown}$	ber.	R	15·708	15·915	0·53
für IV						
für II $N_2 = {}^{C-N=N-C}$		ber.	r	6·272	6·235	0·46
für IV $N_2 = {}^{C=N-N=C}$						
für II $N = {}^{C-N=N}$		ber.	r	3·136	3·118	0·23
für IV $N = {}^{C=N-N}$						

In der ersten Abteilung der Tabelle 8 sind die Konstanten des Stickstoffs unter Zugrundelegung der Pyridazinformel III berechnet, d. h. unter der Voraussetzung, dass die beiden Stickstoffatome in der Kombination ${}^{(-C-)_2}N-N^{(-C-)_2}$ vorhanden sind, jedes derselben also in der Bindungsform ${}^{(-C-)_2}N-N$. In dieser Form ist auch das eine Stickstoffatom in den symmetrischen sekundären Hydrazinen, R_2N-NH_2 vorhanden, deren Stickstoffkonstanten, ebenso wie die des Stickstoffs in der Gruppe NH_2 der Hydrazine früher von mir bestimmt worden sind[1]). Aus diesen Konstanten ergeben sich diejenigen des dialkylierten Stickstoffatoms ${}^{(-C-)_2}N-N$ der as. Dialkylhydrazine, welche Zahlenwerte in Tabelle 9 zusammengestellt sind.

[1]) VI. Abhandlung. Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 595 ff. (1898).

Tabelle 9.

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
V 137.	as. Dimethylhydrazin $(CH_3)_2N-NH_2$	$(-C-)_2N-N^{H_2}$	5·06	5·27	0·23
V 158.	as. Butylmethylhydrazin $(C_4H_9)(CH_3)N-NH_2$	$(-C-)_2N-N^{H_2}$	5·05	5·28	0·22
	as. Dialkylhydrazine, Mittel	$(-C-)_2N-N^{H_2}$	5·04	5·275	0·225
	Hydrazine, Mittel für	$^{N}-N^{H_2}$	2·32	2·47	0·09
	Mittelwerte für	$(-C-)_2N$	2·720	2·805	0·135

Nach allen bisherigen und auch nach allen noch in der Folge zu diskutierenden Erfahrungen zeigen die ungesättigten heterozyklischen Systeme die Eigentümlichkeit optischer Depression. Da nun auch das Pyridazin der Formel III als ein ungesättigtes System zu betrachten ist, mussten seinen Stickstoffatomen deprimierte, also kleinere Konstanten zukommen als dem Stickstoffatom $(-C-)_2N-^{N}$ in offenen, aliphatischen Hydrazinderivaten. Wollte man aber jenes Strukturschema III als gesättigtes System gelten lassen (was indessen dem chemischen Verhalten des Pyridazins nicht entsprechen würde), so wären die Stickstoffkonstanten desselben als gleich denjenigen des Dialkylhydrazinstickstoffs $(-C-)_2N-^{N}$ zu erwarten. Vergleicht man nun die unter Zugrundelegung der Strukturformel III abgeleiteten Konstanten des Stickstoffatoms des Pyridazins mit denjenigen der as. dialkylierten Hydrazine, so ergibt sich:

Tabelle 10.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
im Pyridazin	$(-C-)_2N-^{N}$	4·054	3·971	0·35
in as. Dialkylhydrazinen	$(-C-)_2N-^{N}$	2·720	2·805	0·135

Die Konstanten des Stickstoffatoms im Pyridazin sind also weder kleiner, noch gleich denjenigen des dialkylierten Stickstoffatoms der Hydrazine, sondern viel grösser: die Atomrefraktionen etwa anderthalbmal und die Atomdispersion sogar fast dreimal so gross. Damit ist auf das bestimmteste bewiesen, dass die Voraussetzung dieses ganzen Kalküls, nämlich die Strukturformel III für das Pyridazin, nicht zulässig ist.

Die Strukturformeln I und II enthalten beide die Stickstoffatome in gegenseitiger doppelter Bindung. Die Konstanten dieser Stickstoffatome, welche in Tabelle 8 abgeleitet sind, ergeben sich jedoch verschieden, je nachdem die Strukturformel I mit zwei oder II mit einer Äthenoidbindung zugrunde gelegt wird. Die Bindungsform der Stickstoffatome $^{C}-N=N-^{C}$ in beiden Struktursymbolen ist am nächsten

vergleichbar derjenigen des Stickstoffs im Diazoessigester $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2R$.

Auch hier sind die Stickstoffatome untereinander doppelt verkettet, und die dritte Valenz ist durch Kohlenstoff in Anspruch genommen. Und auch hier sind diese Stickstoffatome, wie in den Pyridazinformeln I und II, in einem heterozyklenen System enthalten.

In der folgenden kleinen Tabelle 11 sind die Konstanten des doppelt gebundenen Stickstoffatoms im Diazoessigester und unter Zugrundelegung der Strukturformeln I und II im Pyridazin zusammengestellt.

Tabelle 11.

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
I 36.	im Diazoessigester	$C-N=N$	4·205	4·215	0·45
	im Pyridazin, Formel I	$C-N=N$	2·218	2·264	0·12
	im Pyridazin, Formel II	$C-N=N$	3·136	3·118	0·23

Es zeigt sich hier, dass sowohl Formel I wie II des Pyridazins Zahlenwerte für das Stickstoffatom liefern, welche gänzlich unvereinbar sind mit den Konstanten des analog gebundenen Stickstoffatoms im Diazoessigester. Hieraus folgt also, dass im Pyridazin die Stickstoffatome in ganz anderer Bindungsform enthalten sein müssen als im Diazoessigester: miteinander doppelt verkettet, und so werden hierdurch auch die Strukturformeln I und II für das Pyridazin hinfällig.

Es bleibt nun noch die Formel IV übrig, und wir wollen sehen, ob und inwieweit die auf Grund derselben abgeleiteten Konstanten des Stickstoffs mit solchen analog konstituierten Körpern übereinstimmen. Die Strukturformel IV enthält den Stickstoff carbimartig gebunden und in konjugierter Form: $C = N - N = C$. Ferner ist wieder zu berücksichtigen, dass ein heterozyklenes System vorliegt, also mit *deprimierten* Stickstoffkonstanten. Offene aliphatische Gebilde mit ebenfalls konjugierten Carbimgruppen müssen also *grössere* Konstanten für die Stickstoffatome aufweisen als ein Pyridazin von der Formel IV. Zu der oben genannten Klasse von Gebilden gehören die aliphatischen Ketazine $R_2C = N - N = CR_2$. In der vorigen Abhandlung[1]) sind die Konstanten des Stickstoffatoms in diesen Ketazinen abgeleitet worden, und diese Zahlen stellen wir zusammen mit denjenigen, welche die Pyridazinformel IV für das Stickstoffatom ergibt.

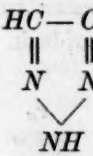
Tabelle 12.

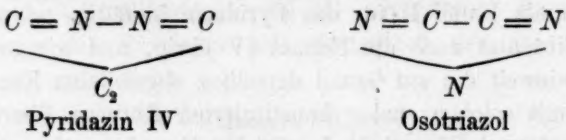
			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
V 170 u. 187.	in den Ketazinen, Mittel	$C=N-N=C$	4·18	4·20	0·37
	im Pyridazin, Formel IV	$C=N-N-C$	3·136	3·118	0·23

[1]) VIII. Abhandlung. Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 30 (1912).

Das obige Resultat ist also bestätigt: die Konstanten des Stickstoffatoms der Ketazine sind *grösser* als diejenigen des Pyridazins der Formel IV[1]).

Es liegen noch andere zu Vergleichungen mit dem Pyridazin IV brauchbare Beobachtungen vor, und zwar an Körpern, welche nicht nur wie die Ketazine zwei konjugierte Carbimgruppen $C=N-N=C$ enthalten, sondern überdies auch, wie eben das Pyridazin, von heterozyklener Struktur sind.

Das Osotriazol  ist z. B. ein derartiges, zwar nicht vollkommenes, aber doch recht ähnliches Analogon eines Gebildes von der Pyridazinformel IV. Im Osotriazol sind alle die eben genannten, für ein Pyridazin IV charakteristischen konstitutiven Momente vorhanden: zwei Carbimgruppen, die miteinander konjugiert und innerhalb eines heterozyklenen Systems enthalten sind. Der hauptsächliche Unterschied ist der, dass im Osotriazol die beiden carbimischen Stickstoffatome nicht direkt, wie im Pyridazin, sondern indirekt und durch Vermittlung eines dritten Stickstoffatoms miteinander verkettet sind:



Pyridazin IV Osotriazol

Diese feinere konstitutive Verschiedenheit wird nicht ohne Einfluss auf die Konstanten des Carbimstickstoffs im einen und im andern Falle sein. Indessen ist nach allen Erfahrungen zu erwarten, dass dieser Einfluss die übrige konstitutive Analogie nicht verdecken wird.

In dem nächsten, vierten Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen am Osotriazol und an einer Reihe anderer Verbindungen von ähnlichem Typus näher besprochen werden. Hier mag es genügen, die Konstanten des Carbimstickstoffatoms im Osotriazol und im Pyridazin IV zusammenzustellen:

Tabelle 13.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
im Osotriazol	$^{N-N=C}$	3·110	3·019	0·161
im Pyridazin IV	$^{N-N=C}$	3·136	3·118	0·23

[1]) Um anzudeuten, dass das Stickstoffatom des Pyridazins (im Gegensatz zu dem der Ketazine) ein Ringglied bildet, ist es mit einem Bogen ⌒ bezeichnet.

Hinsichtlich der Atomrefraktionen ist die Übereinstimmung eine sehr nahe. Eine erheblichere Verschiedenheit zeigt sich nur in der Dispersion, welch sensitiveres Kriterium die vorher besprochenen, feinern konstitutiven Unterschiede zum Ausdruck bringt. — Die übrigen, dem Osotriazol analogen Gebilde ergeben, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, sehr annähernde Konstanten.

Es ist somit nachgewiesen, dass der Stickstoff im Pyridazin sich spektrochemisch wie der Carbimstickstoff $^{N-}N^{=C}$ in andern Verbindungen verhält. Hierdurch ist das Vorkommen des Komplexes $C = N - N = C$ im Pyridazin, also die Strukturformel IV, als einzig zulässige festgestellt. Dieses Ergebnis bestätigt also das Resultat, zu welchem man auf Grund ganz anderer, auf dem Prinzip der Isomerie beruhender Erwägungen, in der vorhergegangenen (VIII.) Abhandlung gelangt war.

Die dem Strukturschema IV entsprechende Saturationsformel des Pyridazins ist demnach $C_4H_4 \overset{N-}{\underset{N_2=C}{\rightleftharpoons}}$, und die Konstanten des Stickstoffatoms sind:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
im Pyridazin	$N^{Pdz} = {}^{N-}N^{=C}$	3·136	3·118	0·23

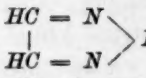
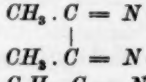
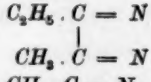
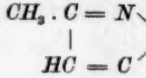
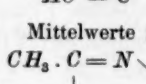
4. Konstanten des Carbimstickstoffatoms in den Systemen Osotriazol, Furazan, Isoxazol und Pyrazol.

In der Tabelle 14 sind die Konstanten zusammengestellt, welche sich für den doppelt mit Kohlenstoff verketteten oder Carbimstickstoff in einer Reihe ähnlich konstituierter heterozyklener Systeme ergeben (vgl. S. 498).

Alle hier enthaltenen Körper zeigen das Gemeinsame, dass sie ein fünfgliedriges heterozyklisches System mit je zwei Doppelbindungen darstellen. Diese typische Gleichförmigkeit der Grundform dokumentiert sich denn auch in einer sehr bemerkenswerten Übereinstimmung der spektrochemischen Konstanten des carbimisch gebundenen Stickstoffatoms $N^{=C}$, welches allen diesen Substanzen gemeinsam ist. Die übrigen Verschiedenheiten in der Beschaffenheit der einzelnen Ringglieder sind nur von sekundärem Einfluss. An Stelle des Ringgliedes NH im Osotriazol tritt in den Furazanen ein O, und im Dimethylisoxazol ist überdies eine $C = N$—Gruppe durch eine $C = C$—Gruppe ersetzt. Alle diese Ungleichheiten sind auf die optischen Funktionen des Carbimstickstoffs nur von geringem Effekt, insbesondere ist die Beanspruchung der dritten Valenz dieses Stickstoffatoms, sei es durch ein anderes Stickstoff- oder durch ein Sauerstoffatom, nicht wesentlich; die Re-

Tabelle 14.

Konstanten des Carbimstickstoffs in Heterozyklopentadienen.

				r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
I 14.	Osotriazol $C_2H_3N_3$	 [1]	$^{N}-N=C$	3·110	3·019	0·161
V 149.	Dimethylfurazan $C_4H_6ON_2$	 [2]	$^{O}-N=C$	3·124	3·053	0·137
V 157.	Äthylmethylfurazan $C_5H_8ON_2$		$^{O}-N=C$	3·123	3·046	0·136
I 39.	Dimethylisoxazol C_5H_7ON		$^{O}-N=C$	3·003	2·936	0·138
		Mittelwerte für $^{N}-N=C$ und $^{O}-N=C$		3·090	3·014	0·143
I 124.	1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazol $C_{11}H_{12}N_2$	 [3]	$^{Bz}_{C}>N-N=C$	3·19	3·11	0·06

fraktion wie die Dispersion des Stickstoffatoms ist in der Bindungsform $^{N}-N=C$ und $^{O}-N=C$ sehr annähernd gleich. Die merklichste optische Abweichung ergibt sich bei dem Phenylmethylpyrazol, und zwar erheblicher auch nur in der sensitivern Dispersion. Dieser Körper zeigt in der Tat in seiner Grundform die meiste Verschiedenheit, und namentlich wird das Vorhandensein der spektrochemisch immer auffallenden Phenylgruppe hier wohl auch wirksam sein. Aus diesen Erwägungen schien es zweckmässiger, den genannten Körper bei der Ableitung der Mittelwerte nicht mit einzubeziehen.

Hervorzuheben wäre noch, dass nach den Ergebnissen dieser Tabelle 14 auf die spektrochemischen Funktionen des Carbimstickstoffs nicht von wesentlichem Einfluss ist, ob eine oder mehrere Gruppen $C=N$ in dem Ringsystem vorkommen. Dies ist nicht immer so, da die Konstanten des Carbimstickstoffs $^{C}-N=C$ im Pyridin und Pyrazin, wie wir sahen, nicht völlig gleich sind.

Die Zahlenwerte für den Carbimstickstoff $^{N}-N=C$ und $^{O}-N=C$ in den hier behandelten Heteropentazyklenen stimmen mit denjenigen

[1]) Für den Stickstoff der Gruppe NH wurden die aus Ammoniak abgeleiteten Werte eingesetzt.

[2]) Für den Sauerstoff in den Furazanen und im Dimethylisoxazol wurden die aus Hydroxylamin und Methylhydroxylamin ermittelten Konstanten eingesetzt [Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2518—2519 (1893)]

[3]) Für den Stickstoff der Gruppe $N.C_6H_5$ wurden die aus as. Phenylmethylhydrazin abgeleiteten Atomkonstanten für $^{N}-N<^{C}_{Bz}$ benutzt, und zwar $r_\alpha = 3{\cdot}44$; $r_{Na} = 3{\cdot}61$; $r_\gamma - r_\alpha = 0{\cdot}85$ [Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 595—596 (1898)].

des Carbimstickstoffs $^{N}-N=C$ im Pyridazin sehr nahe überein. Ausserdem ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung, dass auch bei sämtlichen hier erörterten Heteropentazyklenen, wie in allen andern ungesättigten heterozyklischen Gebilden, eine spektrochemische Depression besteht. Denn sowohl die Atomrefraktion als auch -dispersion des Carbimstickstoffs in jenen Heterozyklopentadienen und im Pyridazin sind beträchtlich *kleiner* als die entsprechenden Konstanten in azyklischen Systemen, selbst in solchen, welche keine konjugierten ungesättigten Komplexe enthalten.

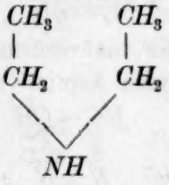
Tabelle 15.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
in Heterozyklopentadienen	$^{N}-N=C$ und $^{O}-N=C$	3·090	3·014	0·143
im Pyridazin	$^{N}-N=C$	3·136	3·118	0·23
in aliphatischen Ketazinen	$^{N}-N=C$	4·18	4·20	0·37
in Alkylalkylidenaminen u. Dialkylcarbimid (Mittel)	$^{C}-N=C$	3·973	3·975	0·240
in aliphatischen Oximen	$^{O}-N=C$	3·921	3·935	0·251

In den Ketazinen sind die erwähnten konjugierten ungesättigten Komplexe vorhanden, wie in den Heterozyklopentadienen und wie im Pyridazin, sie fehlen aber in den Alkylalkylidenaminen, im Dialkylcarbimid und in den aliphatischen Oximen. Diese drei letztern Klassen ergeben trotzdem viel grössere Konstanten als die Heterozyklopentadiene und das Pyridazin. Die spektrochemischen Depressionen müssen daher in diesen ungesättigten heterozyklischen Systemen sehr bedeutend sein. — Die konstitutive Verschiedenheit zwischen dem Pyridazin, welches ein Heterozyklohexatrien ist, und den Heterozyklopentadienen gibt sich auch in den Konstanten des Carbimstickstoffs dieser Klassen zu erkennen, indessen nur hinsichtlich der Dispersion, während die weniger konstitutive Refraktion auf jene Verschiedenheit nicht wesentlich ragiert.

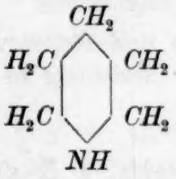
5. Konstanten des Stickstoffs im Pyrrol.

Für die aliphatischen und für die gesättigten heterozyklischen Sekundäramine gelten bekanntlich sehr annähernd gleiche Stickstoffkonstanten[1]). Normal, wie:



Diäthylamin

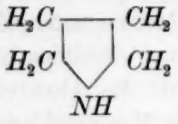
und



Piperidin

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 502 (1895).

wird daher, wie mit höchster Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden darf, auch das Tetrahydropyrrol:



sein. Berechnet man dagegen die Konstanten des Stickstoffs im Pyrrol:

so ergibt sich:

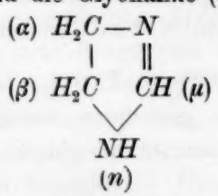
Tabelle 16.

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
I 26.	Pyrrol $C_4H_5 \overline{\ }_2 N$	$^{H}N^{(-C=)_2}$	2·10	2·23	0·06
	Sekundäre aliph. u. heterozyklene Amine	$^{H}N^{(-C-)_2}$	2·60	2·65	0·14

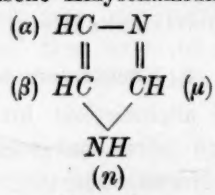
Das sekundäre Amin Pyrrol ergibt also für sein Stickstoffatom geringere Refraktionswerte und einen besonders niedrigern Dispersionswert als die aliphatischen und heterozyklenen Sekundäramine. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Depression von der heterozyklenen Beschaffenheit des Pyrrols herrührt, wie bereits in der VIII. Abhandlung (S. 42) nachgewiesen worden ist.

6. Konstanten des Carbimstickstoffs in den Glyoxalidinen (zyklischen Alkylamidinen).

Zwei in genetischem Zusammenhang stehende Klassen von Körpern sind die Glyoxalidine (oder Dihydroglyoxaline, oder zyklische Alkylamidine) und die Glyoxaline (oder zyklische Alkylenamidine):

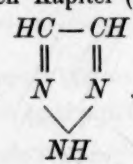


Glyoxalidin



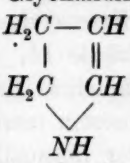
Glyoxalin

Die Glyoxaline sind Heterozyklopenta*di*ene und stehen daher in gewisser formaler Beziehung zu den im vierten Kapitel (Tabelle 14) behandelten Systemen, z. B. dem Osotriazol



. In dem vor-

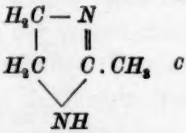
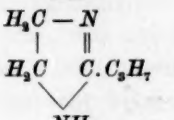
liegenden Abschnitte sollen zunächst die Glyoxalidine erörtert werden, welche als Dihydroderivate der Glyoxaline Heterozyklopentene darstellen.

Betrachtet man das Strukturbild des Glyoxalidins, so zeigt sich, dass dieses als Derivat des Dihydropyrrols  betrachtet werden kann, in welchem eine *CH*-Gruppe des Rings durch ein Stickstoffatom ersetzt ist. Nach allem, was wir jetzt wissen, ist es sicher, dass Dihydropyrrol, als heterozyklenes Gebilde, spektrochemische Depression aufweisen wird, ebenso wie es bei Pyrrol der Fall ist. Aber wie gross die Depression bei dem Dihydropyrrol sein mag, oder welche numerischen Werte dem Stickstoffatom der Gruppe *NH* in diesem Falle zukommen, lässt sich nicht a priori aussagen. Ebensowenig sind die Refraktions- und Dispersionskonstanten des Stickstoffatoms der Gruppe *NH* im Glyoxalidin bekannt. Wenn daher diejenigen des andern, des carbimisch gebundenen Stickstoffatoms in diesem System abgeleitet werden sollen, so kann dies nur unter den üblichen konventionellen Annahmen geschehen, indem man nämlich dem Stickstoff der Gruppe *NH* die normalen spektrochemischen Konstanten beilegt, diejenigen also, welche für aliphatische und gesättigte zyklische Sekundäramine gelten. In dieser Weise sind ja unter analogen konventionellen Annahmen die spektrochemischen Konstanten des Carbimstickstoffs in allen vorher erörterten heterozyklenen Systemen abgeleitet worden.

So ergeben sich denn aus den beiden von mir untersuchten Derivaten des Glyoxalidins, dem μ-Methyl- und dem μ-Propylglyoxalidin, oder Äthenyläthylenamidin und Butenyläthylenamidin, folgende Werte:

Tabelle 17.

Konstanten des Carbimstickstoffs in Glyoxalidinen.

				r_α	r_{Na_j}	$r_\gamma - r_\alpha$
V 207. (Lösung)	μ-Methylglyoxalidin, $C_4H_8N_2$		$C-N=C$	3·402	3·369	0·261
V 169.	μ-Propylglyoxalidin, $C_6H_{12}N_2$		$C-N=C$	3·200	3·153	0·259
			Mittel: $C-N=C$	3·301	3·261	0·260

Die Übereinstimmung der Konstanten bei den beiden Homologen ist eine ausgezeichnete, obwohl das eine derselben nicht in homogenen Zustande, sondern in Lösung untersucht wurde.

Vergleicht man diese Konstanten des Carbimstickstoffs der Glyoxalidene, also Heterozyklopentene, mit denjenigen der Heterozyklopenta*di*ene aus Tabelle 14, so zeigt sich in bezug auf die Refraktion kein sehr beträchtlicher Unterschied, doch sind die Werte bei den Glyoxalidinen immerhin merklich grösser. Viel auffallender ist die Verschiedenheit wieder hinsichtlich der Dispersion, welche bei den Glyoxalidinen wesentlich grössere Werte erreicht.

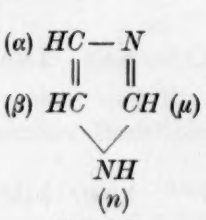
Tabelle 18.

		r_α	r_α	$r_\gamma - r_\alpha$
Heterozyklopentadiene (Tab. 13)	$^{N}-N=C$ u. $^{O}-N=C$	3·090	3·014	0·143
„ „	$^{C}_{Bz}>N-N=C$	3·19	3·11	0·06
Heterozyklopentene (Glyoxalidine)	$^{C}-N=C$	3·301	3·261	0·260

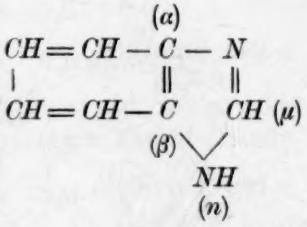
Es scheint hiernach, als wenn die spektrochemische Depression eines heterozyklenen Systems um so bedeutender und die Konstanten des Carbimstickstoffs um so kleiner sind, je ungesättigter dieses System ist. Wir werden diese Erscheinung im nächsten Abschnitt bestätigt finden.

7. Konstanten des Carbimstickstoffs in den Benzoglyoxalinen (zyklischen Phenylenamidinen).

Ein zur spektrochemischen Vergleichung der Dihydroglyoxaline (Glyoxalidine) mit den um zwei Wasserstoffatome ärmern Glyoxalinen erforderliche Beobachtungsmaterial ist zurzeit noch nicht vorhanden. Bei meinen Untersuchungen standen mir nur die komplizierten Derivate des Glyoxalins zur Verfügung, welche sich gleichzeitig vom Benzol oder vom Phenylen ableiten, und bei denen die Wasserstoffatome in den Stellen (α) und (β) des Glyoxalinrings durch den Rest C_4H_4 des Benzols vertreten sind:



Glyoxalin

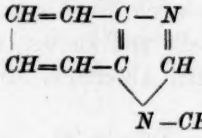
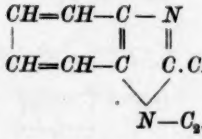
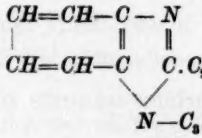


Benzoglyoxalin
(Methenylphenylenamidin)

Die folgenden Substitutionsprodukte des Benzoglyoxalins ergaben für den Carbimstickstoff $^{C}{-}N{=}^{C}$ (oder im vorliegenden Falle auch mit $^{Bz}N{=}^{C}$ zu bezeichnen) nach dem im vorigen Abschnitte besprochenen Modus der Berechnung die nachstehenden Zahlenwerte.

Tabelle 19.

Konstanten des Carbimstickstoffs in Benzoglyoxalinen.

				r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
V 188.	*n*-Methylbenzolglyoxalin (Methylmethenylphenylenamidin) $C_9H_8N_2$		$^{Bz}{-}N{=}^{C}$	2·659	2·453	— 0·192
V 200.	*n*-Äthyl-μ-methylbenzoglyoxalin (Äthyläthenylphenylenamidin) $C_{10}H_{12}N_2$		$^{Bz}{-}N{=}^{C}$	2·799	2·603	— 0·112
V 201.	*n*-Propyl-μ-äthylbenzoglyoxalin (Propylpropenylphenylenamidin) $C_{12}H_{16}N_2$		$^{Bz}{-}N{=}^{C}$	2·997	2·807	— 0·006
„	„	„	„	2·957	2·747	— 0·064
		Mittel:	$^{Bz}{-}N{=}^{C}$	2·812	2·611	— 0·113

Die Refraktionswerte r_α und r_{Na} zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. Von dem an letzter Stelle angeführten *n*-Propyl-μ-äthylbenzoglyoxalin sind zwei Präparate zur Messung gekommen, welche, wie ersichtlich, sehr nahe gleiche Resultate lieferten. Die Dispersionswerte $r_\gamma - r_\alpha$ sind weniger gleichförmig, was aber infolge ihrer numerischen Kleinheit nicht wesentlich ist. Viel bemerkenswerter ist der Umstand, dass diese Dispersionswerte hier in allen Fällen mit negativem Vorzeichen auftreten. Es ist dies ohne Zweifel ein rein rechnerisches Resultat. Bei der Ableitung der spektrochemischen Elemente des Carbimstickstoffs sind die gewöhnlichen Werte für den Imidstickstoff und ebenso für die äthenoiden Bindungen benutzt worden. Offenbar sind nun diese Werte für den vorliegenden Verbindungstypus erheblich kleiner als in der Regel, oder, was auf das gleiche herauskommt, die optische Depression ist bei diesen eigenartigen Doppelringen heterozyklener Beschaffenheit eine sehr beträchtliche. Da diesem Umstand keine Rechnung getragen werden kann, also zu grosse Konstanten für

Imidstickstoff und äthenoide Bindungen eingesetzt wurden, ergeben sich die Konstanten für den Carbimstickstoff notwendigerweise kleiner, als sie tatsächlich sind, und aus demselben Grunde sind die Dispersionswerte sogar negativ geworden. Zur praktischen Anwendung sind diese unter konventionellen Annahmen abgeleiteten Konstanten selbstverständlich doch brauchbar.

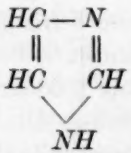
Die Benzoglyoxaline sind in viel höherm Grade ungesättigt als die Glyoxalidine oder die in Tabelle 14 genannten Heterozyklopentadiene. Dementsprechend sind denn auch die Konstanten des Carbimstickstoffs bei den Benzoglyoxalinen sehr viel kleiner, ein Umstand, auf welchen schon am Schluss des vorigen Abschnitts hingewiesen wurde.

Tabelle 20.

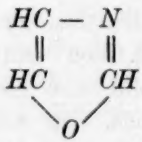
		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Heterozyklopentadiene (Tab. 14)	$^{N}{-}N{=}C$ u. $^{O}{-}N{=}C$	3·090	3·014	0·143
„ „	$^{C}_{Bz}{>}N{-}N{=}C$	3·19	3·11	0·06
Heterozyklopentene (Glyoxalidine)	$^{C}{-}N{=}C$	3·301	3·261	0·260
Benzoglyoxaline	$^{Bz}{-}N{=}C$	2·812	2·611	— 0·113

8. Konstanten des Carbimstickstoffs in Phenyloxazolinen.

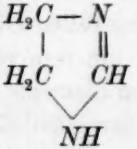
Im dem nämlichen Verhältnis wie das Glyoxalin oder Imidazol zum Oxazol steht das Glyoxalidin oder Hydroimidazol zum Oxazolin oder Hydrooxazol:



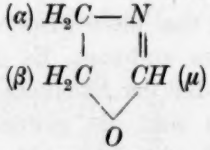
Glyoxalin = Imidazol



Oxazol



Glyoxalidin = Hydroimidazol



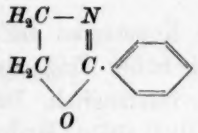
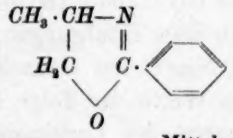
Oxazolin = Hydrooxazol

Verbindungen vom Typus des Oxazols standen mir nicht zur Verfügung, dagegen einige Derivate des Oxazolins. Da in der Stellung μ *alkyl*-substituierte Glyoxalidine zur optischen Untersuchung gekommen waren (siehe oben Kapitel 6), so wäre es interessant gewesen, ent-

sprechende Abkömmlinge des Oxazolins zu untersuchen. Indessen konnte ich nur über zwei *μ-phenylierte* Derivate verfügen, welche für den Carbimstickstoff folgende Werte ergaben:

Tabelle 21.

Konstanten des Carbimstickstoffs in μ-Phenyloxazolin.

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
I 103.	μ-Phenyl-oxazolin, C_9H_9ON		3·965	3·928	0·743
I 113.	β-Methyl-μ-phenyl-oxazolin, $C_{10}H_{11}ON$		4·294	4·255	0·802
		Mittel:	4·130	4·092	0·773

Die aus jeder einzelnen der vorstehenden homologen Verbindungen abgeleiteten Konstanten zeigen untereinander alle eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Betrachtet man die Strukturformeln des Oxazolins (Hydrooxazols) und die des Glyoxalidins (Hydroimidazols), so darf wegen der Analogie derselben angenommen werden, dass dem Carbimstickstoff in beiden Körperklassen sehr angenäherte optische Zahlenwerte zukommen. Aus dem nämlichen Grunde ist auch eine annähernde Gleichheit der Konstanten des Carbimstickstoffs im Oxazol und im Imidazol (Glyoxalin) sehr wahrscheinlich. Eine direkte experimentelle Prüfung ist leider nicht möglich, weil diese vier Grundsubstanzen selbst nicht vorlagen, sondern nur Derivate mit verschieden gearteten Substituenten, deren spezieller Charakter, ob gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch oder aromatisch und dergleichen, wie wir wissen, einen grossen Einfluss auf die optischen Funktionen eines chemischen Gebildes und seiner einzelnen Bestandteile ausüben kann. Denn es können infolge von Substitution Konjugationen ungesättigter Gruppen zustandekommen, oder Umwandlungen neural konjugierter in aktuell konjugierte Systeme, wodurch die spektrochemischen Eigenschaften der Körper wesentlich geändert werden.

Eine Zusammenstellung der vorstehend abgeleiteten Konstanten, welche die zur Untersuchung gekommenen Derivate der oben bezeichneten Verbindungstypen ergaben, liefert das folgende Bild:

Tabelle 22.

		r_a	r_{Na}	$r_\gamma - r_a$
μ-Phenyloxazoline (Mittel) (Hydroxazole)	$C-N=C-Bz$	4·130	4·092	0·773
μ-Alkylglyoxalidine (Mittel) (Hydroimidazole)	$C-N=C$	3·301	3·261	0·260
α-, β-Benzoglyoxaline (Mittel) (Imidazole)	$Bz-N=C$	2·812	2·611	— 0·113

Es zeigt sich zunächst, dass die Konstanten des Carbimstickstoffs bei den Phenyloxazolinen bedeutend höher sind als bei den Alkylglyoxalidinen. Dies ist auch leicht verständlich. Denn obgleich die Systeme Oxazolin (Hydroxazol) und Glyoxalidin (Hydroimidazol) analog konstituiert sind, so muss doch nach allen Erfahrungen eine Konjugation des Phenylkerns mit der Gruppe $N=C$ des Oxazolinkerns eine bedeutende Exaltation aller optischen Werte zur Folge haben.

Und ferner sind die Konstanten des Carbimstickstoffs bei den Phenyloxazolinen auch notwendigerweise viel grösser als diejenigen bei den Glyoxalinen, und zwar aus dem nämlichen Grunde, wie die entsprechenden Konstanten bei den Glyoxalidinen grösser sind als bei den Glyoxalinen und insbesondere bei den Benzoglyoxalinen. Denn wie in den vorstehenden Kapiteln ausgeführt worden ist, zeigen sich um so grössere optische Depressionen, je ungesättigter ein heterozyklenes Gebilde ist. Bei den Benzoglyoxalinen ist aber der stickstoffhaltige Kern nicht nur in stärkerm Masse ungesättigt als bei den Glyoxalidinen, sondern auch ungesättigter als bei den Oxazolinen, wie sich aus den Formelbildern auf S. 502 und 504 ergibt.

9. Konstanten des Stickstoffs in Chinolinverbindungen.

In der folgenden Tabelle 23 sind die Konstanten des Stickstoffs unter Zugrundelegung der gebräuchlichsten Strukturformel

für das Chinolin und eine Reihe seiner Derivate zusammengestellt (vgl. S. 507).

Obwohl die einzelnen Werte von dem Mittel nicht in ungewöhnlichem Masse abweichen, so sind doch sekundäre konstitutive Einflüsse unverkennbar. Es zeigt sich zunächst wieder, wie so oft, dass die Konstanten des Anfangsglieds der Reihe durchgehends die kleinsten sind. Weiter ergibt sich, dass zwischen dem Chinolin und dem α-Chinolin in bezug auf Refraktion nur geringe Unterschiede bestehen, etwas grössere

Tabelle 23.

Konstanten des Stickstoffs in Chinolinverbindungen.

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
I 100.	Chinolin (synthetisch), C_9H_7N	$Bz-N=C-C=C$	5·030	5·136	1·217
I 102.	α-Chlorchinolin C_9H_6ClN	„	5·159	5·269	1·317
I 112.	α-Methylchinolin, $C_{10}H_9N$	$\cdot CH_3$ „	5·579	5·703	1·386
V 193.	*Bz*-1-Methylchinolin, $C_{10}H_9N$	„	5·199	5·323	1·346
V 194.	*Bz*-2-Methylchinolin $C_{10}H_9N$	„	5·349	5·473	1·386
V 195.	*Bz*-3-Methylchinolin $C_{10}H_9N$	„	5·459	5·583	1·396
	Mittel: $N^{Ch} = Bz-N=C-C=C$		5·296	5·415	1·341

hinsichtlich der Dispersion. Bedeutender sind die Abweichungen zwischen Chinolin und α-Methylchinolin, obwohl diesem letztern Körper die nämliche Strukturformel zukommt, wie dem α-Chlorchinolin, und zwar erreichen die Differenzen in diesem Falle sogar den grössten in der Tabelle vorkommenden Betrag. Sehr deutlich zeigen sich die Einflüsse der feinern konstitutiven Unterschiede bei den im Benzolkern substituierten *Bz*-Methylchinolinen, bei denen sämtliche spektrochemischen Konstanten des Stickstoffs kontinuierlich um so mehr anwachsen, je weiter das eingeführte Methyl von dem Stickstoff entfernt ist. Von diesen Benzoderivaten ist das *Bz*-1-Methylchinolin hinsichtlich der Refraktion vom Chinolin nur wenig verschieden, am meisten das *Bz*-3-Methylchinolin; und entsprechend ist das Verhältnis auch in bezug auf Dispersion. So kommt es denn, dass von allen vier isomeren Methylchinolinen gerade diejenigen die grösste Ähnlichkeit der Konstanten aufweisen, in denen sich der Substituent in dem Pyridinkern am nächsten, dagegen im Benzolkern am weitesten vom Stickstoff befindet, und die grösste Unähnlichkeit, wo das Methyl einerseits im Pyridin-, anderseits im Benzolkern dem Stickstoff am nächsten steht. Denn es ergibt sich die grösste Übereinstimmung zwischen dem α-Methylchinolin (*Py*-1-Methylchinolin) und dem *Bz*-3-Methylchinolin, und die stärkste

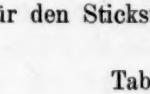
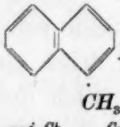
Verschiedenheit zwischen dem α-Methylchinolin und dem *Bz*-1-Methylchinolin. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass die optischen Konstanten des in unserer Tabelle fehlenden γ-Methylpyridins, in welchem also das Methyl im Pyridinkern und möglichst weit vom Stickstoff steht (*Py*-3-Methylchinolin), am meisten den Konstanten des *Bz*-1-Methylchinolins ähneln, in welchem der Substituent sich im Benzolkern, aber möglichst nahe dem Stickstoff befindet. Über diese sehr eigenartigen Beziehungen ist bereits in der vorigen Abhandlung[1]) gesprochen und dort auch eine Deutung dieser Erscheinungen versucht worden.

10. Konstanten des Stickstoffs in Isochinolinverbindungen.

Meine Versuche in der Isochinolinreihe ergaben die in Tabelle 24 enthaltenen Werte für den Stickstoff.

Tabelle 24.

Konstanten des Stickstoffs in Isochinolinverbindungen.

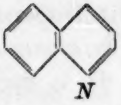
			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
I 101.	Isochinolin (aus Teer), C_9H_7N	 $C=C-N=C-Bz$	4·630	4·726	1·147
V 189.	Isochinolin (synthet. *Gabriel*) C_9H_7N	„	4·650	4·736	1·127
V 189.	Isochinolin (aus Benzylidenamidoacetal), C_9H_7N	„	4·600	4·686	1·107
	Isochinolin, Mittel	„	4·627	4·716	1·127
V 197.	α-Methylisochinolin, $C_{10}H_9N$	 „	4·639	4·733	1·216
	Hauptmittel:	$N^{i\text{-}Ch} = C=C-N=C-Bz$	4·633	4·725	1·172

Die vorstehenden Resultate der Messungen an drei auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparaten von Isochinolin zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung. Das nächste Homologe, das α-Methylisochinolin, ergibt in bezug auf Refraktion nahezu ganz gleiche Werte, ein wenig grössere hinsichtlich der Dispersion.

Die Konstanten des Stickstoffs in den Isochinolinverbindungen sind durchgehends und erheblich kleiner als die in den isomeren Chinolinkörpern, im Mittel:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 22 (1912).

Tabelle 25.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Chinolinverbindungen	 $C=C-C=N-Bz$	5·296	5·415	1·341
Isochinolinverbindungen	$C=C-N=C-Bz$	4·633	4·725	1·172

Die Ursache dieser Erscheinung ist eine ganz allgemeine und längst von mir nachgewiesene: dass nämlich von zwei isomeren Stickstoffverbindungen, welche einen aromatischen Kern enthalten, diejenige stets die höhern spektrochemischen Konstanten aufweist, in der eine direkte Konjugation des Stickstoffs mit einem solchen Kern stattfindet[1]). Infolgedessen müssen also die Stickstoffkonstanten im Chinolin und seinen Derivaten grösser sein als in den Isochinolinkörpern, da in den erstern der Stickstoff direkt mit dem Benzolkern konjugiert, in den andern aber mit diesem nur indirekt vereinigt ist.

11. Konstanten des Stickstoffs in Chinoxalinverbindungen.

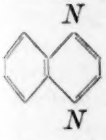
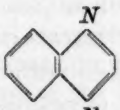
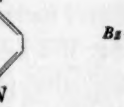
Von Körpern dieser Klasse standen nur zwei Repräsentanten zur Verfügung, deren Untersuchung unter Zugrundelegung der Struktur  folgende spektrochemischen Konstanten für jedes der gleichartig gebundenen Stickstoffatome lieferten.

Tabelle 26.

Konstanten des Stickstoffs in Chinoxalinverbindungen.

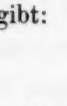
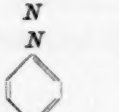
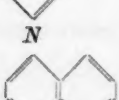
			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
V 185.	Chinoxalin $C_8H_6N_2$	 $Bz-N=C-C=N$	4·472	4·508	0·906
V 191.	Toluchinoxalin $C_9H_8N_2$	CH_3 ·  „	4·582	4·636	1·056
	Mittel:	$N^{Chinox.} = Bz-N=C-C=N$	4·527	4·572	0·981

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 236 ff., 500 ff. (1895).

Auch in dieser Reihe ergibt also das Anfangsglied die kleinsten Werte; jedoch sind die Refraktionskonstanten der beiden Körper nur sehr wenig verschieden, mehr dagegen die Dispersionskonstanten.

Das Chinoxalin steht zum Chinolin in einem ähnlichen Verhältnis wie das Pyrazin zum Pyridin, wenn man die in der vorliegenden Arbeit benutzten gebräuchlichsten Konstitutionsformeln für diese Verbindungstypen zugrunde legt. Die spektrochemischen Werte des Stickstoffatoms der genannten Körper, wie sie im vorstehenden abgeleitet worden sind, zeigen aber die umgekehrte Relation, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Tabelle 27.

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Pyridin		$C-\overset{N}{N}=C-C=C$	2·885	2·913	0·235
Pyrazin		$C-\overset{N}{N}=C-C=N$	3·364	3·358	0·310
Chinolin		$Bz-\overset{N}{N}=C-C=C$	5·030	5·136	1·217
Chinoxalin		$Bz-\overset{N}{N}=C-C=N$	4·472	4·508	0·906

Während das Pyrazin grössere optische Werte für das Stickstoffatom als das Pyridin ergibt, zeigt sich, dass die entsprechenden Konstanten im Chinoxalin nicht grösser, sondern kleiner sind als im Chinolin. Für diese auffallende Verschiedenheit ist zurzeit eine hinreichende Erklärung nicht ersichtlich. Es macht den Eindruck, als wenn die eigenartige Zwillingsbildung, die Konjugation des Benzolrests mit dem Pyridin-, bzw. Pyrazinkern, die physikalischen Funktionen dieser Kerne, bzw. ihrer Stickstoffatome in einer speziellen Weise verändert.

Bücherschau.

Gesammelte Abhandlungen von Friedrich Kohlrausch. Herausgegeben von Wilhelm Hallwachs, Adolf Heydweiller, Karl Strecker und Otto Wiener. Erster Band: Elektrizität, Wärme, Optik, absolute elektrische Messungen und Verschiedenes. Mit einem Bildnis des Verfassers, 1 Tafel und 117 Figuren. XXXV + 1180 S. Leipzig, J. A. Barth, 1910. Preis M. 25.—.

Es besteht kein Zweifel, dass bei weitem die würdigste und beste Form, um die Erinnerung an einen hervorragenden Forscher aufrecht zu erhalten, die Herausgabe seiner Werke in einer bequem zugänglichen Gesamtausgabe ist. Dies ist insbesondere dann am Platze, wenn es sich um einen Forscher des klassischen Typus handelt, bei welchem jede einzelne Abhandlung das Produkt eines langen Nachdenkens und einer vielfach wiederholten Überarbeitung ist, so dass der Umfang nicht gross, der Inhalt dagegen um so konzentrierter zu sein pflegt: zwei Faktoren, welche beide es wünschenswert machen, dass man derartige Geistesprodukte in bequemer, immer zugänglicher Gestalt zur Hand hat. Denn niemals werden derartige Werke durch den unmittelbaren Einfluss, den sie auf die Zeitgenossen und die nächstfolgenden Mitarbeiter ausgeübt haben, in ihrer Wirksamkeit erschöpft. Sie betätigen die in ihnen enthaltene konzentrierte Energie durch eine entsprechend längere Wirkung über Zeit und Raum hinaus.

Für viele Leser der Zeitschrift wird der vorliegende Band nicht von so erheblichem Interesse sein wie der in Aussicht stehende zweite, mit welchem die Sammlung abgeschlossen werden soll. Denn dieser zweite Band wird die fundamentalen Forschungen Friedrich Kohlrauschs über die Leitfähigkeit der Elektrolyte enthalten. Bekanntlich hat er uns nicht nur die Methode gegeben, nach welcher gegenwärtig praktisch alle elektrolytischen Leitfähigkeiten gemessen werden, sondern er hat nach dieser Methode uns auch ein überaus ausgedehntes und mit grösster Sorgfalt hergestelltes Versuchsmaterial erarbeitet, auf das wir uns gegenwärtig noch überall zu beziehen haben, wo es sich um exakte Messungen der Leitfähigkeit und der mit ihr im Zusammenhang stehenden Eigenschaften handelt. *W. O.*

Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation (Grundzüge einer allgemeinen Destillationslehre) von C. von Rechenberg. Bearbeitet im Auftrage der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig. XII + 751 S. Selbstverlag von Schimmel & Co. Für den Buchhandel L. Staackmann, Leipzig 1910. Preis M. 12.50.

Man darf den Titel dieses Werks nicht allzu wörtlich nehmen. Denn das erste Kapitel hat die Überschrift: Praxis der Destillation. So handelt es sich tatsächlich nicht etwa um eine allgemeine mathematisch-physikalische Theorie der Destillation, sondern vielmehr um die Zusammenstellung einer grossen Anzahl von Erfahrungen, welche in der bekannten Weltfirma Schimmel & Co. durch den Verfasser dieses Werks gesammelt worden sind, und für die er dann das Bedürfnis einer theoretischen Zusammenfassung gefühlt hat.

Die weitern Kapitel des Buches behandeln: das Daltonsche Diffusionsgesetz; Destillation von Gemengen gegenseitig nicht löslicher Flüssigkeiten; Destillation unter Überdruck oder Minderdruck; Überhitzungsdestillation; die chemisch-physikalischen Vorgänge bei der Pflanzendestillation; Kleinbetrieb und Wanderdestillation; molekulare Association und Dissociation; Siedetemperaturen und Dampfdrucke einheitlicher Körper; Allgemeines über Lösungen; Destillation von Gemengen begrenzt löslicher Stoffe und homogener Lösungen; Destillation labiler Additionsprodukte.

Der Berichterstatter glaubt, kein Unrecht zu tun, wenn er den wesentlichen Wert dieses Werkes in den Versuchsergebnissen erblickt, welche der Verfasser in seinem grossen Betriebe an unzähligen verschiedenen Stoffen erhalten hat. Hier handelt es sich tatsächlich um Erfahrungen, die der Chemiker unter den gewöhnlichen Laboratoriumsverhältnissen sich nicht erwerben kann, und deren Mitteilung unter allen Umständen von grösstem Wert ist. Was die mehr theoretische Darstellung der vom Verfasser beobachteten Verhältnisse anlangt, so wird man ihm wohl hier und da ein Fragezeichen zu seinen Auffassungen machen müssen. So werden beispielsweise S. 621 die merkwürdigen Verhältnisse, die bei der Verdampfung des Salmiaks beobachtet worden sind, je nachdem Spuren von Wasser anwesend sind oder nicht, auf die sozusagen physikalische Wirkung dieser Wasserspuren zurückgeführt. Tatsächlich handelt es sich hier wohl um Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich der Dissociation des Chlorammoniums in seine beiden Komponenten. Von grosser Bedeutung sind dagegen die Darlegungen des Autors über die Beeinflussung der Temperaturangaben bei sehr stark vermindertem Druck. Hier kann sich nämlich durch die geringe Beweglichkeit der Dämpfe infolge der kleinen Druckdifferenzen leicht ein erheblicher relativer Unterschied der Drucke am Thermometer und am Manometer ausbilden, welcher zu sehr fehlerhaften Auffassungen der Beziehungen zwischen Druck und Temperatur führen können. Eine Reihe von eigens dazu angestellten Versuchen weist nach, bis zu welcher Höhe die derart veranlassten Fehler steigen.

Es ist nicht möglich, auf die grosse Mannigfaltigkeit des Inhalts des Werks hier einzugehen. Zweifellos hat man es auch hier mit einem eigenartigen Beitrag zur Chemie und Technik zu tun, auf den die künftige Forschung noch vielfach wird zurückkommen müssen. Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass hier wieder ein wissenschaftliches Werk auf Veranlassung und auf Kosten einer Fabrik herausgegeben worden ist: ein wohltuendes Zeugnis für den wissenschaftlichen Sinn, mit dem in Deutschland die ganze chemische Industrie betrieben wird. *W. O.*

Die Dissociation und die spezifische Wärme von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 12. 11.)

Inhalt:

Einleitung. — I. Übersicht. 1. Der Dissociationsgrad von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen. 2. Die spezifische Wärme von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen. 3. Thermodynamische Berechnung. — II. Einzelheiten. 1. Versuchsanordnung. 2. Versuchsergebnisse. 3. Schwingungsphänomene. 4. Grösse der Verluste. 5. Berechnung des Dissociationsgrades unter Annahme von $C_{H_2} = C_{N_2} = C_{O_2}$. 6. Berechnung des Dissociationsgrades unter Annahme von $C_{H_2} + 0{\cdot}2 = C_{N_2} = C_{O_2}$. 7. Berechnung der spezifischen Wärme bei sehr hohen Temperaturen.

Über die Dissociation von Wasserdampf und Kohlendioxyd sind wir durch die Arbeiten von Nernst und v. Wartenberg, sowie durch eine Reihe daran sich anschliessender Untersuchungen ihrer Schüler recht genau und vielseitig orientiert.

Im Laufe des verflossenen Jahres, in welchem ich als Mitglied der thermodynamischen Abteilung des physikalisch-chemischen Instituts an der Universität Berlin tätig war, unternahm ich es, die erwähnten Forschungen nach der Seite der höchst erreichbaren Temperaturen fortzusetzen. Benutzt wurde ausschliesslich die Explosionsmethode. Es sei bereits hier erwähnt, dass die Ergebnisse meiner Dissociationsmessungen sich so befriedigend an die oben erwähnten anschlossen, als nur zu erwarten war. Die vorliegende Arbeit betrifft den Wasserdampf, die nachfolgende das Kohlendioxyd.

Im Jahre 1905 hat Nernst[1]) aus Druckmessungen bei Knallgasexplosionen berechnet, dass Wasserdampf bei 2300° abs. und 1 Atmosphäre zu 2·6% in seinen Bestandteilen dissociiert ist. Er benutzte bei dieser Berechnung ältere Versuchsdaten von Berthelot und Vi-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 45, 130 (1905).

eille. Nachdem nunmehr Langen[1]), und in den letzten Jahren besonders Pier[2]), eine neue und bessere Technik zur Messung von Explosionsdrucken ausgebildet haben, erscheint es aussichtsvoll, mit Hilfe von neuen Explosionsversuchen das Problem der Wasserdampfdissociation wieder aufzugreifen. Diese Erwartung hat sich bestätigt, indem es gelungen ist, durch neue Explosionsversuche die Dissociation des Wassers bis zu fast 3000° abs. zu verfolgen.

Im folgenden gebe ich zuerst eine Übersicht über die benutzte Methode und die daraus gewonnenen Resultate. In dem speziellen Teil folgen dann die experimentellen und rechnerischen Einzelheiten.

I. Übersicht.

1. Der Dissociationsgrad von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen.

Zur Bestimmung des Dissociationsgrads von Wasserdampf wurden Mischungen von Knallgas mit Wasserstoff, bzw. mit Stickstoff zur Explosion gebracht. Solche Explosionen sind schon von Langen und Pier untersucht worden. Während aber bei ihren Versuchen das Gewicht darauf gelegt wurde, die Dissociation zurückzudrängen, weil die Versuche zur Bestimmung von spezifischen Wärmen dienen sollten, wurde hier eben eine grosse Dissociation erstrebt. Daher wurde natürlich der Piersche Zusatz von etwas Wasserstoff bei den Stickstoffversuchen weggelassen. Und weiter wurde mit einem kleinen Anfangsdruck gearbeitet; denn bekanntlich wächst die Grösse der Dissociation mit abnehmendem Druck. Bei den benutzten Anfangsdrucken von 0·1 bis 0·2 Atmosphären ist die Dissociation über zweimal grösser, als wenn mit einem Anfangsdruck von 1 Atmosphäre gearbeitet wird[3]). Ausserdem wurde es ermöglicht, bei höhern Temperaturen Messungen zu machen, indem es gelang, auch die Explosion von solchen knallgasreichen Mischungen zu untersuchen, bei welchen störende Schwingungsphänomene bei der Explosion auftreten.

Bei den Explosionen wurden nun die entwickelten, maximalen Drucke mit dem Pierschen Membranmanometer bestimmt. Aus der Grösse dieses Explosionsdrucks kann man bekanntlich, wenn der Dissociationsgrad bekannt ist, die Explosionstemperatur berechnen. Wenn der Dissociationsgrad dagegen nicht bekannt ist, muss man sich damit

[1]) Mitteilungen über Forschungsarbeiten. Heft 8. Berlin 1903. Verlag von Springer.

[2]) Z. f. Elektrochem. **15**, 536 (1909); **16**, 261 (1910).

[3]) Dieser Kunstgriff ist bei Kohlenoxydexplosionen schon von Pier verwendet. Z. f. Elektrochem. **16** 901 (1910).

begnügen, die folgende Gleichung zwischen Explosionstemperatur, T_e, und Dissociationsgrad, α, zu erhalten:

$$T_e = T_0 \cdot \frac{p_e}{p_0} \cdot \frac{1{\cdot}5 + m}{1 + 0{\cdot}5\alpha + m}.$$

Hier sind p_e und p_0 Explosionsdruck, bzw. Anfangsdruck, T_0 Anfangstemperatur und m die dem Knallgas zugefügten Mole Gase, pro Mol Knallgas als Wasser gerechnet.

Um α und T_e zu bestimmen, muss man eine zweite Gleichung haben. Es liegt nahe, zu diesem Zweck die bei der chemischen Reaktion entwickelte Wärme der zur Erhitzung des Systems verbrauchten Wärme gleichzusetzen. Dies gibt:

$$Q(1 - \alpha) = c(T_e - T_0),$$

wo Q die Bildungswärme von einem Mol Wasser ist und c die Wärmekapazität des Systems, pro Mol Knallgas als Wasser gerechnet.

Es zeigte sich indessen, dass dieses einfache Verfahren bei meinen Versuchen nicht erlaubt war, weil die Wärmemenge, die an die Umgebung abgegeben wurde, nicht zu vernachlässigen war, die Wärmeverluste waren zu gross. Dieses wurde mir zuerst dadurch nahegelegt, dass nach dem Einfüllen von 200 g Calciumchlorid in der 35 Liter grossen Bombe eine deutliche Erniedrigung des Explosionsdrucks beobachtet wurde. Durch Versuche, die bei verschiedenen Drucken ausgeführt wurden, konnte schliesslich der Einfluss der Wärmeverluste annähernd berechnet werden, indem man den wahrscheinlichen Ansatz machte, dass die Verluste mit dem Druck umgekehrt proportional sind. Zu diesem Ansatz kommt man, wenn man bedenkt, dass die absolute Wärmeabgabe sowohl bei Strahlung wie bei Leitung vom Druck unabhängig ist, während die ganze vorhandene Wärmemenge mit dem Druck proportional ist.

Es wurde gefunden, dass die durch Wärmeabgabe bewirkte Druckerniedrigung bei Knallgasexplosionen mit Wasserstoffzusatz ($m = 1$ bis 2) bei einem Anfangsdruck von $^1/_7$ Atmosphäre ca. 14% der ganzen Drucksteigerung betrug.

Es stellte sich im Laufe dieser Berechnungen auch heraus, dass die Pierschen Knallgasexplosionen, die in derselben Bombe ausgeführt worden sind wie die meinigen, nicht, wie er geglaubt hat, völlig verlustfrei sind, indem die Verluste wahrscheinlich ca. 1·8% betragen. Die hierdurch notwendige Umrechnung seiner Versuchsergebnisse werde ich an anderm Orte geben[1]).

[1]) Z. f. Elektrochem. **18**, 101 (1912).

Wegen der grossen und nicht genau bekannten Verluste bei meinen Explosionsversuchen schlug ich bei der Berechnung des Dissociationsgrads den folgenden Weg ein. Wir können annehmen, dass bei gleich grossen Explosionstemperaturen und Drucken die verlorenen Wärmemengen bei Stickstoffzusatz und bei Wasserstoffzusatz gleich gross sind. Die Ausstrahlung ist dieselbe in den beiden Fällen; und dass Wasserstoff die Wärme viel besser leitet, wird dadurch kompensiert, dass der maximale Druck bei den Versuchen mit Wasserstoffzusatz schneller erreicht wird, da die Zeitdauer der Explosion kürzer ist.

Nun sind bekanntlich die Molekularwärmen von Stickstoff und Wasserstoff ziemlich nahe gleich gross. Wenn nun auch die Dissociation in den beiden Fällen dieselbe wäre, sollte es für die gefundenen Explosionsdrucke ohne Belang sein, ob man mit Stickstoff oder Wasserstoff arbeitete. Dieses ist aber nicht der Fall. Ein Stickstoffzusatz gibt immer kleinere Explosionsdrucke als ein Wasserstoffzusatz von derselben Grösse. Die Erklärung hierfür muss im Zurückdrängen der Wasserdampfdissociation bei Wasserstoffzusatz liegen, und aus dem gefundenen Unterschied ist es daher möglich, quantitativ die Dissociation zu berechnen. Ich werde in dem speziellen Teil die Berechnungsmethode genauer beschreiben. Die Resultate dieser Berechnungen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Dissociationsgrad von Wasserdampf.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	p_e in kg/qcm	Wenn $C_{N_2} = C_{H_2}$		Wenn $C_{N_2} = C_{H_2} + 0{\cdot}2$	
				T_e	α	T_e	α
36	1·739	0·036	1·424	2642	0·039	2656	0·010
25a	1·500	0·031	1·143	2698	0·080	2714	0·051
49	1·432	0·029	1·287	2761	0·066	2779	0·033
35	1·178	0·024	1·155	2834	0·106	2857	0·070
26	0·966	0·020	1·104	2929	0·121	2956	0·084

Hier bedeuten m_{N_2} und m_{O_2} die Mole Stickstoff, bzw. Sauerstoff, die pro Mol Knallgas, als Wasser gerechnet, vorhanden sind, und C_{N_2} und C_{H_2} sind die mittlern Molekularwärmen vom Eispunkt bis zur Explosionstemperatur. Die Explosionstemperaturen und die Dissociationsgrade sind unter zwei verschiedenen Annahmen berechnet worden. Einmal sind die Molekularwärmen von Stickstoff und Wasserstoff genau einander gleich gesetzt. Zweitens ist angenommen, dass die Molekularwärme von Stickstoff um 0·2 grösser als die des Wasserstoffs ist. Dieses

scheint nämlich bei tiefern Temperaturen nach Versuchen von Pier der Fall zu sein. Es ist aber möglich, dass der Unterschied kleiner ist bei höhern Temperaturen. Um daher die Wahl zwischen den beiden Annahmen zu treffen, wurde untersucht, unter welcher Annahme die thermodynamische Übereinstimmung zwischen den bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dissociationsgraden am besten ist. Bei den hohen Explosionstemperaturen muss nämlich sicher immer Dissociationsgleichgewicht vorhanden sein [schon 1500° tiefer ist die Reaktionsgeschwindigkeit gross][1]), und wir müssen daher für die gefundenen Dissociationsgrade thermodynamische Übereinstimmung fordern.

Zuerst wurde die Dissociationskonstante K_c berechnet nach der Formel:

$$K_c = \frac{[H_2]^2 \cdot [O_2]}{[H_2O]^2},$$

wo die Formeln in Klammern die molaren Konzentrationen der entsprechenden Stoffe bedeuten, und aus der Dissociationskonstante wurde dann die Wärmetönung nach der bekannten thermodynamischen Formel berechnet:

$$Q = 4{\cdot}57 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot (\lg K_2 - \lg K_1).$$

Bei dieser Berechnung wurde Versuch 26 mit jedem der vier andern Versuche zusammen kombiniert. Die in dieser Weise berechneten Werte stehen in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Wenn $C_{N_2} = C_{H_2}$			Wenn $C_{N_2} = C_{H_2} + 0{\cdot}2$		
	T_e	$\lg K_c$	Q	T_e	$\lg K_c$	Q
36	2642	— 6·70	152000	2656	— 7·86	232000
25a	2698	— 5·97	78000	2714	— 6·48	85000
49	2761	— 6·15	150000	2779	— 6·92	213000
35	2834	— 5·62	6400	2857	— 6·13	82000
26	2929	— 5·47		2956	— 5·92	
		Mittel	111000		Mittel	153000

Man sieht aus diesen Werten, dass die Q-Werte bei beiden Annahmen stark variieren, am meisten aber, wenn man annimmt, dass $C_{N_2} = C_{H_2} + 0{\cdot}2$. Und wenn man die Mittelwerte von den Q-Werten bildet, zeigt es sich, dass diese Annahme auch den unwahrscheinlichsten Mittelwert gibt. Denn sie gibt $Q = 153000$, während nach der andern Annahme $Q = 110000$ ist. Nun ist es unzweifelhaft, dass Q selbst

[1]) G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1517 (1906).

bei einer so hohen Temperatur wie 3000° nicht etwa um 10000 von seinem Wert bei Zimmertemperatur, 114580, abweichen kann, denn sonst müssten die spezifischen Wärmen ganz unwahrscheinliche Werte annehmen. Ich schliesse daher aus den Q-Werten, dass die unter der Annahme von $C_{N_2} = C_{H_2}$ berechneten Werte von Dissociationsgrad und Dissociationskonstante die zuverlässigsten sind. Diese werde ich meinen folgenden Rechnungen zugrunde legen[1]).

Da die Dissociation im Versuch 26 am grössten ist, besitzt die aus diesem Versuch berechnete Dissociationskonstante wahrscheinlich die grösste Genauigkeit. Aus dem Wert der Dissociationskonstante in diesem Versuch und dem Mittelwert für die Wärmetönung, 111000, folgt folgende Formel für die Dissociationskonstante:

$$\lg K_c = 2{\cdot}79 - \frac{24193}{T}.$$

Dass diese Formel im Intervall von 2600 bis 3000° abs. gilt, ist eine Zusammenfassung der Resultate aus den Explosionsversuchen. In Tabelle 3 habe ich die aus dieser Formel berechneten Werte der Dissociationskonstante mit den beobachteten zusammengestellt.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	T	$\lg K_c$ ber.	$\lg K_c$ beob.
36	2642	— 6·37	— 6·70
25a	2698	— 6·18	— 5·97
49	2761	— 5·97	— 6·15
35	2834	— 5·75	— 5·62
26	2929	— 5·47	— 5·47

Wir sehen, dass die einzelnen Bestimmungen von $\lg K_c$ Fehler von über zwei Zehntel besitzen können. Dieses bedeutet bei einem Dissociationsgrade von 10% eine Abweichung von $\pm 2\%$. Die ausgeglichenen Werte sind wohl aber genauer.

[1]) Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die Molekularwärme von Wasserstoff kleiner als die des Stickstoffs sein kann, und trotzdem die unter der Annahme von gleicher Molekularwärme berechneten Dissociationsgrade die richtigen sind. Wenn nämlich die Verluste bei Wasserstoff- und bei Stickstoffexplosionen nicht gleich sind, sondern einen mit Zunahme der Menge des Zusatzstoffs etwas wachsenden Unterschied besitzen, was sehr plausibel ist, so wird eine Korrektion hierfür auf die berechneten Dissociationsgrade Änderungen herbeiführen, die mit den Änderungen proportional sind, die durch eine kleinere Molekularwärme des Wasserstoffs hervorgebracht werden. Diese beiden Einflüsse können sich daher kompensieren. Wir werden immer richtig gehen, wenn wir die Werte als richtig annehmen, die in innerer thermodynamischer Übereinstimmung sind.

2. Die spezifische Wärme von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen.

Um die gefundenen Werte der Dissociationskonstante mit den früher bei tiefern Temperaturen gefundenen Zahlen zu vergleichen, ist Kenntnis der spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe erforderlich.

In bezug auf die beteiligten zweiatomigen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, ist es, weil die Änderungen der spezifischen Wärmen klein sind, wohl erlaubt, aus den vorhandenen Messungen, die bis 2300° gehen, zu extrapolieren entweder mit Hilfe der Pierschen linearen Formeln[1]) oder mit Hilfe der neuen, auf Grundlage der Quantentheorie aufgestellten exponentiellen Formeln[2]). Diese Formeln geben bis 3000° abs. Werte, die für unsere Zwecke praktisch identisch sind [für Stickstoff: $C_v(273°, 3000°) = 6{\cdot}13$, bzw. 5·99]. Um aber auch für Wasserdampf die spezifische Wärme bei den hohen Temperaturen zu erhalten, habe ich aus meinen Explosionsversuchen einige angenäherten Werte berechnet.

Dabei muss man sich aber erinnern, dass meine Explosionen als Hauptzweck hatten, die Dissociation zu bestimmen, und daher bei kleinen Drucken angestellt wurden. Wenn man spezifische Wärmen zu bestimmen hat, ist es besser, bei hohen Drucken zu arbeiten; dann erreicht man gleichzeitig, dass die Wärmeverluste und die Dissociation kleiner werden. Versuche in der Richtung wären sehr erwünscht.

Ich habe erstens die Explosionen mit Wasserstoffzusatz zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Wasserdampf herangezogen. Man hat bei diesen Versuchen den Vorteil, dass die Dissociation sehr stark zurückgedrängt ist. Und die Druckerniedrigung wegen Wärmeabgabe kann mit recht grosser Genauigkeit zu 14 % gesetzt werden, wie schon früher besprochen. Es ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

Tabelle 4.
Molekularwärme des Wasserdampfs.

Versuch-Nr.	40	38	30	51
T	2936	3108	3254	3337
$C_v(288, T)$	10·05	10·54	10·46	10·89

Zur Berechnung der spezifischen Wärme von Wasserdampf wurden auch einige Explosionsversuche von Knallgas mit Argonzusatz benutzt, die ich ursprünglich zu einem andern Zwecke ausgeführt hatte. Bei diesen Versuchen haben wir den Vorteil, die Molekularwärme des Zusatzstoffs genau zu kennen. Die Molekularwärme des einatomigen Ar-

[1]) Pier, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 536 (1909).
[2]) Bjerrum, Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 731 (1911).

gons ist nämlich nach der kinetischen Gastheorie und in Übereinstimmung mit den bisherigen Versuchen[1]) $^3/_2 R = 2{\cdot}977$.

Um nun die spezifische Wärme des Wasserdampfs aus den Argonversuchen zu berechnen, müssen wir wissen, wieviel der Explosionsdruck durch die Wärmeverluste herabgesetzt wird. Wenn wir schätzen, dass die Verluste bei den Argonversuchen 14 % von der ganzen Drucksteigerung betragen, kommt man zu den in Tabelle 5 aufgezeichneten Werten. Diese Werte sind etwas kleiner als die mittels der Wasserstoffversuche berechneten. Wenn wir indessen die Verluste gleich 12 % annehmen, kommen wir, wie man aus der Tabelle 5 sehen kann, zu Werten, die mit den aus Wasserstoffversuchen berechneten übereinstimmen. Da der Wert 12 % gar nicht unwahrscheinlich ist, sind also die beiden Versuchsreihen gut miteinander verträglich.

Tabelle 5.

Molekularwärme von Wasserdampf.

Versuch Nr.	14 % Verlust T	14 % Verlust $C_v(291, T)$	12 % Verlust T	12 % Verlust $C_v(291, T)$
53	2913	9·4	2861	10·3
54	3107	9·6	3050	10·4
57	3209	9·2	3153	10·0
56	3264	9·3	3210	10·1
55	3335	9·8	3280	10·7

Nach diesen Versuchsreihen beträgt die mittlere Molekularwärme des Wasserdampfs zwischen Zimmertemperatur und 2900° bei konstantem Volumen ca. 10·5. Die Piersche Potenzreihenformel gibt hierfür 12·4; und die früher von mir aufgestellte exponentielle Formel 9·0. Der gefundene Wert liegt ungefähr in der Mitte zwischen diesen beiden Zahlen.

Wenn wir die neuen Bestimmungen der Molekularwärme des Wasserdampfes mit den bei tiefern Temperaturen von andern Forschern bestimmten Werten in einer Formel zusammenfassen wollen, so zeigt es sich, dass dieses nicht möglich ist allein mit Hilfe von den Funktionen, die sich aus der Quantentheorie ergeben. Von etwa 2000° ab zeigt die Molekularwärme nämlich einen starken Anstieg, der durch diese Formeln kaum ausgedrückt werden kann, ohne eine allzu grosse Zahl von Schwingungen zu erfordern. Es liegt nahe, diesen Anstieg in einem Temperaturgebiet, wo das Wassermolekül schon anfängt, unbeständig zu sein, mit dem Anstieg in Analogie zu setzen, die sich oft in der Nähe des Schmelzpunkts bei festen Körpern zeigt[2]). Wir können uns vorstellen, dass die potentielle Energie stärker anwächst als die kinetische,

[1]) Pier, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 536 (1909).

[2]) Nernst, Ann. d. Phys. [4] **36**, 428, Anm. und 433.

weil die Schwingungen nicht mehr sinusförmig sind. Die intramolekulare Energie der Gasmoleküle, mit welcher wir hier zu tun haben, ist wohl am besten mit der Atomwärme der festen Körper bei konstantem Druck zu vergleichen. Daher können wir auch bei Gasen einen Anstieg der Molekularwärme im Dissociationsintervall erwarten, selbst wenn die Molekularwärmen der festen Körper nach Umrechnung auf konstantes Volumen einen Anstieg in der Nähe des Schmelzpunkts nicht mehr zeigen sollten.

Der hier besprochene Anstieg im Dissociationsintervall ist noch nicht theoretisch zu behandeln. Um jedoch eine brauchbare Interpolationsformel für die Molekularwärme des Wassers zu haben, wurde zu der Quantenformel[1]) ein Glied zugefügt, welches der starke Anstieg von 2000° ab ausdrücken sollte. Dadurch werden natürlich die anzuwendenden Schwingungszahlen etwas verschoben. Durch die Formel:

$$C_v(0^0,\ T^0) = R\left[3 + 2\varphi(1{\cdot}3) + \varphi(3{\cdot}6) + \left(\frac{T}{3100}\right)^4\right],$$

wo $\varphi(\lambda)$ die bekannte Nernst-Lindemannsche Funktion ist:

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{2\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{2\lambda T}} - 1};\quad \beta c = 14580,$$

werden die Beobachtungen mit einer ihrer Genauigkeit entsprechenden Annäherung wiedergegeben, wie man aus Tabelle 6 sehen kann.

Tabelle 6.

T	C_v ber.	C_v beob.	Beobachter
323	6·02	5·96	*Nernst*, Verh. d. d. phys. Ges. **12**, 117 (1910)
543	6·34	6·40	*Holborn* u. *Henning*, umgerechnet von *Levy*, Verh. d. d. phys. Ges. **11**, 329 (1909)
723	6·67	6·80	
	C_v (383°, T^0) ber.	C_v (383°, T^0) beob.	
893	6·55	6·51	*Holborn* u. *Henning*, Ann. d. Phys. [4] **23**, 899 (1907)
1273	6·95	6·95	
1600	7·36	7·40	
	C_v (291°, T^0) ber.	C_v (291°, T^0) beob.	
2084	7·98	7·92	*Pier*, Z. f. Elektrochem. **15**, 536 (1909), umgerechnet von *Bjerrum*
2383	8·52	8·54	
2650	9·11	9·37	
2936	9·9	10·0	*Bjerrum*
3181	10·7	10·5	
3337	11·3	10·9	

[1]) Z. f. Elektrochem. **17**, 731 (1911)

Zu den herangezogenen Beobachtungsdaten will ich nur bemerken, dass die Pierschen Bestimmungen im Gebiete 2098—2383° von mir unter der Annahme neu berechnet worden sind, dass die Verluste bei den Pierschen Versuchen 1·8 % betragen haben.

3. Thermodynamische Berechnung.

Alle frühern Bestimmungen der Dissociationsgrade von Wasserdampf liegen bei viel tiefern Temperaturen als die hier angeführten. Da wir nun aber annähernd die spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe bis zu den Explosionstemperaturen kennen, ist es leicht, thermodynamisch die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Bestimmungen miteinander zu vergleichen.

Für die Molekularwärmen bei konstantem Volumen rechnen wir mit folgenden Ausdrücken[1]):

für Wasserstoff: $C_v(0, T) = R[2{\cdot}5 + \varphi(2{\cdot}0)]$,

für Sauerstoff: $C_v(0, T) = R[2{\cdot}5 + \varphi(2{\cdot}4)]$,

für Wasserdampf: $C_v(0, T) = R\left[3 + \varphi(3{\cdot}6) + 2\varphi(1{\cdot}3) + \left(\frac{T}{3100}\right)^4\right]$,

wo

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1}; \quad \beta c = 14580.$$

Und für die Bildungswärme von einem Molekül Wasser bei 18° und bei konstantem Volumen rechnen wir mit 57290[2]). Dann wird die Wärmetönung, U_T, für die folgende Reaktion:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + U_T,$$

bei konstantem Volumen und bei der absoluten Temperatur T:

$$U_T = 113713 + RT\left[1{\cdot}5 + 2\varphi(2{\cdot}0) + \varphi(2{\cdot}4) - 2\varphi(3{\cdot}6) - 4\varphi(1{\cdot}3) - \left(\frac{T}{3100}\right)^4\right].$$

Für die Dissociationskonstante:

$$K_c = \frac{[H_2]^2 . [O_2]}{[H_2O]^2}$$

gilt nun:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U_T}{RT^2}.$$

Wenn wir diese Gleichung integrieren, erhalten wir:

[1]) Siehe eine demnächst erscheinende Arbeit: Über die spezifische Wärme der Gase. II. Z. f. Elektroch. **18**, 100 (1912).

[2]) Vgl. Pier, Z. f. Elektrochem. **15**, 536 (1909).

$$\log K_c = J - \frac{24880}{T} + 1{\cdot}5 \log T$$
$$+ 2\chi(2{\cdot}0) + \chi(2{\cdot}4) - 2\chi(3{\cdot}6) - 4\chi(1{\cdot}3) - \left(\frac{T}{4540}\right)^4,$$

wo:
$$\chi(\lambda) = 0{\cdot}4343 \int_0^T \frac{\varphi(\lambda)}{T}\, dT = 0{\cdot}4343 \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{\beta c}{\lambda T}$$
$$- \frac{1}{2} \log\left(e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1\right) - \frac{1}{2} \log\left(e^{\frac{\beta c}{2\lambda T}} - 1\right);$$
$$\beta c = 14580.$$

In der Formel für $\log K_c$ ist noch die Integrationskonstante J unbekannt. Diese können wir aus den vorliegenden Bestimmungen der Dissociationskonstanten berechnen. Aus meinen Bestimmungen der Dissociationskonstante bei fünf verschiedenen Temperaturen ergeben sich die in Tabelle 7 angeführten Werte für J.

Tabelle 7.

T	$\lg K_c$ beob.	J	
2642	— 6·70	(— 2·14)	
2698	— 5·97	— 1·52	
2761	— 6·15	— 1·91	Mittel — 1·69
2834	— 5·62	— 1·62	
2929	— 5·47	— 1·72	

Aus den vier zuverlässigsten Werten ergibt sich ein Wert von — 1·69 für die Integrationskonstante J. Von den ältern Bestimmungen des Dissociationsgrades sind wohl die von Nernst und v. Wartenberg[1]) nach dem Durchströmungsverfahren gemachten Bestimmungen die zuverlässigsten. Aus diesen Bestimmungen bei 1397, 1480 und 1561° abs. berechnet sich im Mittel: $J = -1{\cdot}46$. Wir wollen mit einem Mittelwert: $J = -1{\cdot}54$ rechnen, in welchem die Zahl aus dem Durchströmungsverfahren ein doppelt so grosses Gewicht beigelegt worden ist wie die Zahl aus den Explosionsversuchen.

Wir kommen dann zu folgender Formel für die Dissociationskonstante des Wassers:

$$\log K_c = -1{\cdot}54 - \frac{24880}{T} + 1{\cdot}5 \log T + 2\chi(2{\cdot}0) + \chi(2{\cdot}4) - 2\chi(3{\cdot}6)$$
$$- 4\chi(1{\cdot}3) - \left(\frac{T}{4540}\right)^4.$$

Die nach dieser Formel berechneten Dissociationsgrade sind in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 513 (1906).

Tabelle 8 mit den beobachteten zusammengestellt[1]). Bei der Berechnung von α, dem Dissociationsgrade, wurde folgende Formel benutzt:

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} = 2RT.K_c.$$

Tabelle 8.

Dissociationsgrad von Wasserdampf bei 1 Atm.

T	$\lg K_{c1}$	$100\,\alpha$ ber.	$100\,\alpha$ beob.	Methode
1300	— 16·08	0·0028	0·0029	Erhitzter Platindraht[2])
1397	— 14·62	0·0082	0·0084	Durchströmung[3])
1480	— 13·70	0·0171	0·0185	„ [3])
1500	— 13·47	0·0202	0·0221	Erhitzter Platindraht[2])
1561	— 12·80	0·0344	0·0368	Durchströmung[3])
1705	— 11·42	0·102	0·108	Halbdurchlässige Wand[4])
2155	— 8·31	1·21	1·18	„ „ [5])
2257	— 7·79	1·82	1·79	„ „ [5])
2300	— 7·58	2·1	2·6	Explosionsverfahren[6])
2642	— 6·10	6·8	4·3	„ [7])
2698	— 5·99	7·4	7·5	„ [6])
2761	— 5·78	8·6	6·6	„ [6])
2834	— 5·54	10·4	9·8	„ [6])
2929	— 5·29	12·6	11·1	„ [6])

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten ist überall in dieser Tabelle so gross, wie man nach den möglichen Versuchsfehlern erwarten konnte. Bei Temperaturen bis 2257° handelt es sich um Abweichungen, die durch einen Temperaturfehler von 5 bis 10° erklärt werden können[8]).

[1]) Die Zusammenstellung der ältern Daten ist dem Werke: „Theoretische Chemie", von W. Nernst, 6. Aufl., S. 680 (1909) entnommen.

[2]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 135 (1906).

[3]) Nernst und v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 513 (1906).

[4]) Löwenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 707 (1906).

[5]) v. Wartenberg, Verh. d. d. physik. Ges. **8**, 97 (1906).

[6]) Nernst, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 130 (1905).

[7]) Bjerrum, diese Arbeit.

[8]) Es ist interessant, zu konstatieren, dass die v. Wartenbergschen Bestimmungen bei 2155 und 2257° abs. mit den berechneten innerhalb ihrer Fehlergrenzen (10 bis 15°) übereinstimmen. Wir können diese nämlich auffassen als eine besondere Art lufthermometrischer Bestätigung [Nernst, Physik. Zeitschr. 4, 733 (1903); v. Wartenberg, Verh. d. d. physik. Ges. 8, 97 (1906)] des Werts 14600 für die Konstante C_2 im Wienschen Strahlungsgesetz. Wartenberg mass nämlich den Wasserstoffdruck, der sich in einer in Wasserdampf erhitzten Iridiumbirne einstellte, und benutzte zur Temperaturbestimmung das Wannersche Pyrometer, indem er

Für die E. K. der Knallgaskette E gilt bei 1 Atm.:

$$E = \frac{0{\cdot}0001983}{4} \cdot T\left(\log \frac{1}{\pi^2} - \log K_c - \log RT\right),$$

also, da π, der Dampfdruck des Wassers, bei 17° 0·0191 Atm. und $\log K_c$ nach obenstehender Formel $-83{\cdot}64$ beträgt:

$$E = 1{\cdot}231 \text{ Volt bei } 17°,$$

d. h. E wird sehr nahe dem früher von Nernst berechneten Werte, 1·232 [1]), wiedergefunden. Dieser ist bekanntlich auch in vollständiger Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Lewis und Brönsted, welche:

$$E = 1{\cdot}231 \pm 0{\cdot}003 \text{ bei } 17° \text{ [2])}$$

ergeben haben.

Hiernach kann es als erwiesen gelten, dass die Affinität der Wasserbildung in dem grossen Temperaturintervall von Zimmertemperatur bis 2900° abs. mit den thermischen Daten vollständig in Übereinstimmung verläuft, und zwar haben wir in diesem Intervall mit sehr grossen Veränderungen der Affinität zu tun. Bei Zimmertemperatur besitzen ja bekanntlich Sauerstoff und Wasserstoff eine sehr grosse Affinität zueinander, während bei 2900° abs. die Affinität bis auf einen geringen Bruchteil dieses Werts, ja fast zu Null, gesunken ist.

In Tabelle 8a gebe ich zum Schluss eine Übersicht über die Dissociationsgrade des Wassers bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, nach der neuen Formel berechnet.

Tabelle 8a.

Der Dissociationsgrad von Wasserdampf in Prozenten.

T abs.	lg K_c	100 α bei 0·1 Atm.	100 α bei 1 Atm.	100 α bei 10 Atm.	100 α bei 100 Atm.
1000	— 21·98	$0{\cdot}0^4556$	$0{\cdot}0^4258$	$0{\cdot}0^4120$	$0{\cdot}0^5556$
1500	— 13·48	0·0433	0·0202	0·00935	0·00433
2000	— 9·22	1·25	0·582	0·270	0·125
2500	— 6·71	8·84	4·21	1·98	0·927
3000	— 5·10	28·4	14·4	7·04	3·33
3500	— 4·03	53·1	30·9	16·1	7·79
4000	— 3·36	70·1	46·5	26·0	13·2
4500	— 3·02	78·0	56·0	33·2	17·4
5000	— 2·96	79·9	58·5	35·4	18·7

den Goldschmelzpunkt = 1064° und C_2 gleich 14600 setzte [Nernst und v. Wartenberg, Verh. d. d. physik. Ges. 8, 48 (1906)]. Wenn er mit 14200 gerechnet hätte, wären die Temperaturen 35 bis 40° höher ausgefallen, und die gute Übereinstimmung wäre verloren gegangen.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie. 6. Aufl. S. 731 (1909).

[2]) Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 744 (1909).

II. Einzelheiten.

1. Versuchsanordnung.

Zur Ausführung der Versuche waren die von Pier benutzten und ausgearbeiteten Apparate mir zur Verfügung gestellt worden.

Das Explosionsgefäss war eine grosse kugelförmige Eisenbombe von 35 Liter Inhalt. Sie war in einem grossen Wasserbad angebracht. In die Bombe wurden nacheinander die Gase eingefüllt, deren Mischung explodieren sollte, und die Zusammensetzung der Mischung wurde aus den mit Quecksilbermanometer gemessenen Partialdrucken der Gase berechnet. Gezündet wurde mit einem Induktionsfunken genau in der Mitte der Bombe. Die Messung des Explosionsdrucks erfolgte mit Hilfe einer gewellten Stahlmembran von 50 mm Durchmesser. Ihre Ausbiegung wurde mittels eines exzentrisch darauf befestigten Spiegels auf einen Streifen photographischen Papiers[1]) aufnotiert, der auf einer rotierenden Trommel befestigt war. Die Empfindlichkeit der Membran war so gross, dass der Ausschlag 45 mm pro Atmosphäre betrug, bei einem Abstand von 189 cm zwischen Spiegel und Papier. Um bei der Eichung der Membran ganz ähnliche Verhältnisse zu haben wie bei der Explosion, wurde von 0·1 Atm. bis zu einer Reihe von höhern Drucken geeicht. Dieses konnte dadurch erreicht werden, dass ein kleiner Raum hinter der Membran mittels eines Dreiweghahns in Verbindung mit zwei grössern Behältern gesetzt werden konnte, und somit plötzlich von dem Druck des einen Behälters auf den Druck des andern umgeschaltet werden konnte.

2. Versuchsergebnisse.

Zu den Knallgasexplosionen wurde elektrolytisch entwickeltes und mit Calciumchlorid getrocknetes Knallgas angewendet, und der benutzte Wasserstoff und Stickstoff war der käufliche, in Stahlflaschen komprimierte. Der Wasserstoff war sehr rein, und der Stickstoff enthielt 2·0% Sauerstoff.

In den Tabellen 9 und 10 sind die Messungen zusammengestellt. m_{N_2}, m_{O_2}, m_{B_4} bedeuten die von dem betreffenden Gase zugesetzten Mole pro Mol Knallgas als Wasser gerechnet, t_0 ist die Anfangstemperatur in Graden, p_0 und p_e sind Anfangsdruck und Explosionsdruck, beide in Millimeter Quecksilber bei Zimmertemperatur.

---

[1]) Negativpapier, extra rapid, von der Neuen Photographischen Gesellschaft.

Tabelle 9.

Explosionen von Knallgas mit Stickstoffzusatz.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	t_0	p_0	p_e
36	1·739	0·036	16·4	130·1	1014
25a	1·500	0·031	14·1	109·3	871
49	1·432	0·029	13·3	120·8	981
35	1·178	0·024	16·9	107·7	880
26	0·966	0·020	13·9	100·1	841
50	1·459	0·030	13·6	79·5	624
27	0·472	0·009	13·1	55·2	444

Tabelle 10.

Explosionen von Knallgas mit Wasserstoffzusatz.

Versuch Nr.	m_{H_2}	t_0	p_0	p_e
40	2·045	17·3	104·7	797
38	1·753	16·4	128·6	1023
30	1·503	11·7	110·9	925
51	1·302	13·3	104·6	880
29	0·991	11·3	100·0	870
43	1·220	17·0	78·6	626
34	0·507	9·9	55·5	444
32	0·420	9·9	53·5	444
31	0·302	9·7	59·0	521

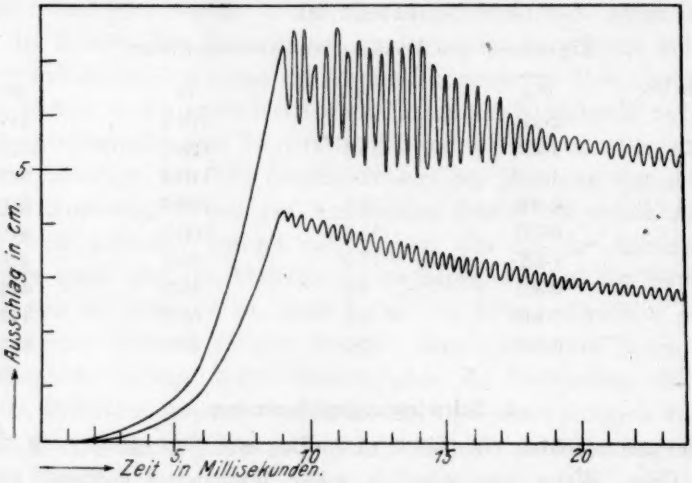
3. Schwingungsphänomene.

Alle untersuchten Gemische enthielten weniger als 2·05 Mole inaktiver Gase. Wenn man nämlich mehr Wasserstoff zufügte, konnte die Mischung bei den benutzten niedrigen Anfangsdrucken nicht zur Explosion gebracht werden. Bei einem Anfangsdruck von 1 Atmosphäre hat Pier dagegen Mischungen mit bis ca. 6 Mol Wasserstoff untersuchen können. Wie stark die Entzündbarkeit durch Druckerniedrigung beeinflusst wird, geht deutlich daraus hervor, dass reines Knallgas bei 3 cm Quecksilberdruck nicht durch meine Funken zur Explosion gebracht wurde.

Ich konnte sonst nur knallgasreiche Mischungen untersuchen. Sie sind zwar auch die interessantesten, weil sie die höchsten Temperaturen geben, aber bei ihnen hat man die Schwierigkeit, dass die Membran durch die Heftigkeit der Explosion ins Schwingen kommt.

Der Ursprung dieser Schwingungen ist der folgende. Wegen der grossen Schnelligkeit, mit welcher die Zündung durch die Gasmasse sich ausbreitet, wird an der Wand, wenn die Zündung dahin gekommen ist, ein Überdruck geschaffen, und durch diese ungleiche Druckver-

teilung kommt die ganze Gasmasse in eine radiale Schwingung, die abwechselnd Überdruck und Unterdruck an der Wand, bzw. im Zentrum gibt. Diese Schwingung zeigt sich für uns nur durch die Schwingungen der Membran, die selbst eine Eigenschwingung besitzt. Während nun die Schwingungszeit der Membran konstant ist, ändert sich die Schwingungszeit der Gasmasse sowohl mit ihrer chemischen Zusammensetzung wie mit ihrer Temperatur. Und wegen der verschieden guten Resonanz der Membraneigenschwingung mit der Luftschwingung gestalten sich die aufgezeichneten Schwingungen nun sehr mannigfaltig. Fig. 1 zeigt zwei Diagramme für eine und dieselbe Explosion von Knallgas



mit einem halben Mol Ammoniak. Die zwei Diagramme sind mit zwei verschiedenen Membranen von verschiedener Empfindlichkeit und Eigenschwingung aufgenommen. Die Abszisse ist Zeit und die Ordinate Membranausschlag. Dass die Eigenschwingung der Membran und die Luftschwingungen Schwingungszeiten von derselben Grössenordnung besitzen, ist leicht zu zeigen. Aus den Diagrammen berechnen sich die Membraneigenschwingungen zu ca. 0·0004 Sekunden. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der Masse und der Elastizität der Membran. Und in einer Gasmischung $4H_2O + N_2 + 3H_2$ bei 2800° abs. wird eine Schallwelle ca. 0·0002 Sekunden erfordern, um durch die Bombe zu gehen (34 cm).

Um eine Vorstellung von der Grösse der Schwingungen bei meinen Versuchen zu geben, genügen wohl folgende Daten. Bei $m_{N_2} = 1{\cdot}775$ betrug die grösste Schwingungsamplitude 3% vom ganzen Ausschlag. Bei $m_{H_2} = 1{\cdot}753$ war dieselbe Grösse schon 12%. Und bei $m_{N_2} = 0{\cdot}986$,

bzw. $m_{H_2} = 0{\cdot}991$ stieg sie bis auf 27, bzw. 46%. Bei $m_{H_2} = 0{\cdot}5$ wurde sie sogar über 100%. Im letztern Falle ist sicher ein nicht zu vernachlässigender Teil der Verbrennungsenergie in dieser Form von Luftschwingungen vorhanden. Aber auch wenn die Schwingungen kleiner sind, so dass man von dieser Komplikation absehen kann, sind sie unangenehm, indem sie die Bestimmung des Explosionsdrucks schwierig machen.

Die in den Tabellen angegebenen Explosionsdrucke sind berechnet, indem zuerst Mittelwerte aus Messungen in aufeinanderfolgenden Wellenbergen und Wellentälern gebildet wurden. Wenn diese Mittelwerte noch Schwankungen zeigten, wurden aus ihnen wieder Mittelwerte gebildet. Die in dieser Weise erhaltenen Mittelwerte zeigten nur eine recht mässige Abnahme mit der Zeit, und man konnte daher aus ihnen genau den maximalen Explosionsdruck festlegen. Die notwendige Extrapolation bis zu dem steilen Zündungsanstiege betrug nur in Ausnahmefällen über 1%. Ich schätze die Genauigkeit der in dieser Weise bestimmten Explosionsdrucke auf wenigstens 0·5%.

4. Grösse der Verluste.

Um die Grösse der Verluste bei meinen Versuchen zu bestimmen, wurde der Einfluss des Anfangsdrucks auf den maximalen Explosionsdruck bestimmt.

Nach Versuch 43 gibt eine Mischung von Knallgas mit 1·22 Mol überschüssigem Wasserstoff pro Mol gebildeten Wassers ($m_{H_2} = 1{\cdot}22$) bei einem Anfangsdruck von 78·6 mm Quecksilber eine Temperatursteigerung bei der Explosion von 2540°. Aus Versuch 29 und 51 berechnet man, dass dieselbe Mischung bei einem Anfangsdruck von 103 mm Quecksilber eine viel höhere Temperatursteigerung von 2689° gibt. Da bei diesen Versuchen wegen des grossen Überschusses von Wasserstoff die Dissociation praktisch vollständig zurückgedrängt wird, sollte theoretisch die Temperatursteigerung vom Druck unabhängig sein. Der gefundene Unterschied muss daher durch die verschiedene Grösse der Wärmeabgabe bei den verschiedenen Drucken bedingt sein. Nun muss nach den Gesetzen der Strahlung und Leitung die Wärmeabgabe mit den Drucken umgekehrt proportional sein. Denn die ausgestrahlte und weggeleitete Menge bleibt dieselbe, während die vorhandene Wärmemenge dem Anfangsdruck proportional ist. Wenn wir diesen Ansatz machen, berechnet sich die Temperaturerniedrigung wegen der Wärmeabgabe bei dem Anfangsdruck 103 mm Quecksilber zu 480°, d. h. 15% der ganzen Temperatursteigerung. Zu einem mit

diesem im Einklang stehenden Resultat kommt man, wenn man die Pierschen[1]) Knallgasexplosionen mit Wasserstoffzusatz, die im Gebiet $m_{H_2} = 6$ bis $m_{H_2} = 2{\cdot}7$ liegen und bei einem Anfangsdruck von 1 Atmosphäre ausgeführt sind, mit den meinigen vergleicht, die bei ca. 100 mm ausgeführt sind, und für welche m_{H_2} von 1 bis 2 variiert. Eine Extrapolation aus den Pierschen Versuchen gibt für $m_{H_2} = 2{\cdot}045$ und 1 Atmosphäre eine Temperatursteigerung von 2580°, während ich für dieselbe Mischung bei 104·7 mm Quecksilber nur 2281° fand. Hieraus berechnet sich für meinen Anfangsdruck ein Verlust von 13%, während die Verluste bei den Pierschen Versuchen sich zu 1·8% ergeben. Es zeigt sich somit, dass die Verluste durch Wärmeabgabe an der Wand in allen den Versuchen, die bei einem Anfangsdruck von ca. $^1/_7$ Atmosphären angestellt sind, und für welche m_{H_2} von 1 bis 2 variiert, ca. 14% betragen. Eine bedeutende Änderung mit der Menge von zugesetztem Wasserstoff ist jedenfalls nicht vorhanden. Daher ist es auch berechtigt, anzunehmen, dass die Verluste bei alle den Pierschen Versuchen gleich 1·8% gesetzt werden können. Eine Umrechnung der Pierschen Bestimmungen unter dieser Annahme werde ich an anderm Orte geben.

Bei den Versuchen mit weniger als 1 Mol zugesetztem Wasserstoff scheinen die Verluste wesentlich grösser zu werden. Die Ursachen hierzu können wir vielleicht in einer starken Kondensation von Wasser an der Wand oder in den gewaltigen Schwingungen suchen. Diese Versuche habe ich bei meinen Berechnungen nicht benutzen können. Wegen der grossen Schwingungsamplituden sind diese Versuche übrigens auch weniger genau als die übrigen Versuche. Ich habe aber doch die Versuchsresultate in meinen Tabellen aufgeführt.

5. Berechnung des Dissociationsgrads unter Annahme von $C_{H_2} = C_{N_2} = C_{O_2}$.

Die Berechnung des Dissociationsgrads von Wasserdampf unter der Annahme von gleicher Molekularwärme für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff wurde mit Hilfe des folgenden Satzes ausgeführt. Wenn für zwei Knallgasexplosionen mit Stickstoff-, Sauerstoff- oder Wasserstoffzusatz dasselbe Drucksteigerungsverhältnis gefunden wird, so ist bei der Explosionstemperatur das Verhältnis der gebildeten Moleküle Wasser zu unveränderten zweiatomigen Molekülen in den beiden Versuchen dasselbe.

[1] Z. f. Elektrochem. 15 539 (1909).

Der Beweis dieses Satzes kann in folgender Weise geführt werden. Für die Explosionstemperatur T_e gilt nach den Gasgesetzen folgende Gleichung:

$$T_e = T_0 \cdot \frac{p_e}{p_0} \cdot \frac{1{\cdot}5 + m}{1 + 0{\cdot}5\alpha + m}, \qquad (1)$$

wo α den Dissociationsgrad bedeutet, und m die zu 1 Mol Knallgas, als Wasser gerechnet, zugesetzten Gasmole ist. Die Grösse

$$\frac{1 + 0{\cdot}5 \,.\, \alpha + m}{1{\cdot}5 + m}$$

ist das Verhältnis der Molekülzahlen bei der Explosionstemperatur und bei der Anfangstemperatur; es wird gewöhnlich das Kontraktionsverhältnis genannt.

Wenn nun in zwei Versuchen gleiche Bruchteile der ursprünglichen zweiatomigen Moleküle sich zu Wasser vereinigen, so muss das Kontraktionsverhältnis in den beiden Versuchen dasselbe sein. Und wegen der Gleichheit der Molekularwärmen der zweiatomigen Gase müssen auch die erreichten Temperaturen dieselben sein. Aus Gleichung (1) folgt dann, dass p_e/p_0, das Drucksteigerungsverhältnis, in den zwei Versuchen denselben Wert haben muss. Umgekehrt müssen nun auch, wenn das Drucksteigerungsverhältnis in zwei Versuchen dasselbe ist, gleiche Bruchteile der gesamten Moleküle sich zu Wasser verbunden haben. Wenn die Zahlen der zugesetzten Mole in zwei solchen Versuchen m_1 und m_2 genannt werden, und die entsprechenden Dissociationsgrade α_1 und α_2 sind, gilt somit:

$$\frac{1 - \alpha_1}{1{\cdot}5 + m_1} = \frac{1 - \alpha_2}{1{\cdot}5 + m_2}. \qquad (2)$$

Wenn Verluste bei den Explosionen vorhanden sind, gilt diese Gleichung noch, solange die Wärmeabgabe in den beiden Versuchen denselben Wert hat. Denn in diesem Falle können wir immer noch unser Räsonnement verwenden[1]).

Die Gleichung (2) wurde nun in folgender Weise verwendet. Durch graphische Interpolation wurde bestimmt, wieviel Wasserstoff man zusetzen muss, um genau die Drucksteigerungsverhältnisse zu bekommen, die in den Versuchen mit Stickstoffzusatz gefunden wurden; d. h. aus den Versuchsergebnissen wurden die zusammengehörenden Wertpaare

[1]) Da in diesem Falle die Temperatur und die Dissociation in der Bombe wohl kaum gleichmässig sein können, so sind die nach Formel (2) berechneten Dissociationsgrade, wie auch die aus dem Explosionsdruck berechneten Temperaturen, als Mittelwerte zu betrachten.

m_{H_2} und $m_{N_2}+m_{O_2}$[1]) abgeleitet. Gleichung (2) gibt uns dann eine erste Gleichung zur Bestimmung der diesen Zusätzen entsprechenden Dissociationsgrade, α_{H_2} und α_{N_2}:

$$\frac{1-\alpha_{H_2}}{1{\cdot}5+\alpha_{H_2}} = \frac{1-\alpha_{N_2}}{1{\cdot}5+m_{N_2}+m_{O_2}}. \tag{3}$$

Die zweite Gleichung zu ihrer Bestimmung erhält man aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$\left.\begin{aligned} K_c &= \frac{[H_2]^2.[O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{(m_{H_2}+\alpha_{H_2})^2.0{\cdot}5\alpha_{H_2}}{(1-\alpha_{H_2})^2}\cdot\frac{p_0^{H_2}}{762}\cdot\frac{1}{1{\cdot}5+m_{H_2}}\cdot\frac{1}{0{\cdot}0821\,T_0^{H_2}} \\ &= \frac{\alpha_{N_2}^2(m_{O_2}+0{\cdot}5\,\alpha_{N_2})}{(1-\alpha_{N_2})^2}\cdot\frac{p_0^{N_2}}{762}\cdot\frac{1}{1{\cdot}5+m_{N_2}+m_{O_2}}\cdot\frac{1}{0{\cdot}0821\,.\,T_0^{N_2}}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

In unserm Falle wird die Lösung dieser Gleichungen sehr einfach, weil es sich schnell zeigt, dass der Dissociationsgrad bei den Wasserstoffexplosionen gleich Null gesetzt werden kann. In diesem Falle gibt Gleichung (2) uns unmittelbar α_{N_2}.

Tabelle 11 und 12 enthalten die Zahlen dieser Berechnungen. In Tabelle 11 sind die Drucksteigerungen bei den Wasserstoffexplosionen alle auf die gemeinsame Anfangstemperatur 15° umgerechnet. Diese Umrechnung ist geschehen nach der Formel:

$$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{15^\circ} = \left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{t^\circ}\cdot\frac{273+t_0}{273+15} - \frac{t_0-15}{273+15}\cdot\frac{1{\cdot}5+m_{H_2}}{1+m_{H_2}},$$

die sich ergibt aus der Annahme, dass die Temperatursteigerung von der Anfangstemperatur unabhängig ist. In Tabelle 12 stehen die Drucksteigerungen bei den Stickstoffexplosionen, ebenso auf 15° umgerechnet. Dann werden die Wasserstoffzusätze, m_{H_2}, angeführt, welche dieselben Drucksteigerungen geben würden, weiter kommen die daraus berechneten Dissociationsgrade α, und endlich die mittels der Gleichungen (1) und (4) berechneten Explosionstemperaturen (T_e) und Dissociationskonstanten ($\lg K_c$).

Tabelle 11.

Drucksteigerungsverhältnisse bei Knallgasexplosionen mit Wasserstoffzusatz auf 15° umgerechnet.

Versuch Nr.	m_{H_2}	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{15}$
40	2·045	7·668
38	1·753	7·990
30	1·503	8·252
51	1·302	8·369
29	0·991	8·600

[1]) m_{O_2} kommt hinzu, weil der Stickstoff etwas sauerstoffhaltig war.

Tabelle 12.

Knallgasexplosionen mit Stickstoffzusatz, berechnet unter dem Ansatz $C_{H_2} - C_{N_2} = C_{O_2}$.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{15}$	p_e in mm $Hg_{18°}$	m_{H_2}	α	T_e	$\lg K_c$
36	1·739	0·036	7·829	130·1	1·906	0·039	2642	— 6·70
25a	1·500	0·031	7·947	109·3	1·796	0·080	2698	— 5·97
49	1·432	0·029	8·077	120·8	1·670	0·066	2761	— 6·15
35	1·178	0·024	8·214	107·7	1·523	0·106	2834	— 5·62
26	0·966	0·020	8·373	100·1	1·327	0·121	2929	— 5·47

6. Berechnung des Dissociationsgrads unter der Annahme von $C_{H_2} + 0{\cdot}2 = C_{N_2} = C_{O_2}$.

Um den Dissociationsgrad von Wasserdampf unter der Annahme von $C_{H_2} + 0{\cdot}2 = C_{N_2} = C_{O_2}$ zu berechnen, wurden zuerst die Wasserstoffexplosionen auf eine um 0·2 höhere Molekularwärme von Wasserstoff umgerechnet.

Wenn die gesamte Wärmekapazität des explodierten Systems pro Mol gebildetes Wasser C genannt wird, so gilt für die Versuche, wo keine Dissociation vorhanden ist, die folgende Gleichung:

$$C(T_e - T_0) = 57\,290. \tag{1}$$

Wenn die Molekularwärme des Wasserstoffs 0·2 grösser wäre, würde die gesamte Wärmekapazität $C + 0{\cdot}2 \,.\, m_{H_2}$ betragen und für die Explosionstemperatur, T'_e, würde dann folgende Gleichung gelten:

$$(C + 0{\cdot}2 \,.\, m_{H_2})(T'_e - T_0) = 57\,290. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich mit guter Annäherung:

$$T_e - T'_e = 0{\cdot}2 \,.\, m_{H_2} \cdot \frac{T_e - T_0}{C} = 0{\cdot}2 \,.\, m_{H_2} \cdot \frac{(T_e - T_0)^2}{57\,290}. \tag{3}$$

Und mit Hilfe der gewöhnlichen Temperaturgleichung:

$$T_e = T_0 \cdot \frac{p_e}{p_0} \cdot \frac{1{\cdot}5 + m_{H_2}}{1 + m_{H_2}}$$

findet man endlich für das umgerechnete Drucksteigerungsverhältnis $\left(\frac{p_e}{p_0}\right)'_{15}$:

$$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)'_{15} = \left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{15} - m_{H_2} \cdot \frac{1 + m_{H_2}}{1{\cdot}5 + m_{H_2}} \cdot \frac{0{\cdot}2}{288} \cdot \frac{(T_e - T_0)^2}{57\,290}. \tag{4}$$

Das Korrektionsglied beträgt gewöhnlich ca. 1 %.

Mit Hilfe von diesen umgerechneten Werten werden nun Dissociationsgrade, Explosionstemperaturen und Dissociationskonstanten ganz wie im vorigen Abschnitt berechnet. In Tabelle 13 und 14 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammengestellt.

Tabelle 13.

Drucksteigerungsverhältnisse bei Knallgasexplosionen mit Wasserstoffzusatz, wenn C_{H_2} 0·2 grösser wäre als jetzt.

Versuch Nr.	m_{H_2}	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)'_{15}$
40	2·045	7·556
38	1·753	7·885
30	1·503	8·148
51	1·302	8·280
29	0·991	8·526

Tabelle 14.

Knallgasexplosionen mit Stickstoffzusatz, berechnet unter den Ansatz $C_{H_2} + 0{\cdot}2 = C_{N_2} = C_{O_2}$.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{15}$	p_0 in mm Hg_{18}	m_{H_2}	α	T_e	lg K_c
36	1·739	0·036	7·829	130·1	1·809	0·010	2656	— 7·86
25a	1·500	0·031	7·947	109·3	1·694	0·051	2714	— 6·48
49	1·432	0·029	8·077	120·8	1·562	0·033	2779	— 6·92
35	1·178	0·024	8·214	107·7	1·408	0·070	2857	— 6·13
26	0·966	0·020	8·373	100·1	1·210	0·084	2956	— 5·92

7. Berechnung der spezifischen Wärme bei sehr hohen Temperaturen.

Um aus den Ergebnissen der Knallgasexplosionen mit Wasserstoffzusatz die spezifische Wärme des Wasserdampfs zu berechnen, wurden die beobachteten Explosionsdrucke zuerst auf verlustfreie Explosionsdrucke umgerechnet, unter der Annahme von 14 % Verluste. Dies geschah, indem:

$$(p'_e - p_0) \cdot \frac{14}{100 - 14}$$

hinzuaddiert wurde[1]). Aus diesen neuen Explosionsdrucken, $p_{\text{korr.}}$, wurden dann die entsprechenden Temperaturen und Dissociationsgrade berechnet, indem die Dissociationskonstante als durch die Formel:

$$\lg K_c = 2{\cdot}79 - \frac{24193}{T}$$

gegeben betrachtet wurde. Und dann konnte endlich die Molekularwärme des Wasserdampfs nach der Formel:

$$C_{H_2O} = \frac{Q(1-\alpha) - [0{\cdot}5\,.\,\alpha\,.\,C_{O_2} + (\alpha + m_{H_2})\,C_{H_2}]\,.\,(T_e - T_0)}{(1-\alpha)\,(T_e - T_0)} \qquad (1)$$

[1]) Wenn keine Dissociation vorhanden ist, sind die Temperaturen und Druckverluste fast identisch.

berechnet werden. Für Q wurde der Wert 57290 benutzt und für die Molekularwärmen von Wasserstoff und Sauerstoff:

$$C_{H_2}(0,\ T) = R[2{\cdot}5 + \varphi(2{\cdot}0)], \qquad C_{O_2}(0,\ T) = R[2{\cdot}5 + \varphi(2{\cdot}4)]\ ^{1}),$$

wo:

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2}\,\frac{\frac{14580}{\lambda T}}{e^{\frac{14580}{\lambda T}} - 1} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{14580}{2\lambda T}}{e^{\frac{14580}{2\lambda T}} - 1}.$$

Tabelle 15 enthält die Daten der Berechnungen.

Tabelle 15.

Molekularwärme von Wasserdampf aus Knallgasexplosionen mit Wasserstoffzusatz. 14 % Druckverlust.

Versuch Nr.	$p_{korr.}$	T_e	α	$C_{H_2O}(288°, T_e)$
40	910	2936	0·0	10·05
38	1169	3108	0·3	10·54
30	1058	3206	1·0	10·46
51	1006	3350	2·0	10·89

Die Berechnung der Molekularwärme von Wasserdampf geschah auch mit Hilfe von Knallgasexplosionen, bei welchen Argon zugesetzt war. Das bei diesen Versuchen benutzte Argon war die schon früher von Pier benutzte Probe. Es wurde einfach nach einer Reinigung durch glühendes Kupfer und Kupferoxyd, Natronkalk und Phosphorpentoxyd benutzt. Denn nach dieser Reinigung besass es infolge einer Dichtebestimmung das Molekulargewicht 39·7, also fast genau den richtigen Wert 39·9.

Bei der Ausführung der Explosionen waren 40 g Calciumchlorid in der Bombe angebracht. Hierdurch wurde erreicht, dass man mit derselben Argonfüllung fünf Explosionen nacheinander ausführen konnte, indem neues Knallgas eingefüllt wurde, sobald durch die Druckabnahme konstatiert war, dass das bei der vorangehenden Explosion gebildete Wasser absorbiert worden war. Kontrollversuche mit Stickstofffüllung zeigten, dass die 40 g Calciumchlorid den Explosionsdruck ca. 2 % herabsetzten.

In Tabelle 16 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt (vgl. S. 536).

Die Berechnung der Molekularwärme von Wasserdampf aus diesen Versuchen geschah nach denselben Prinzipien, die bei den Explosionen mit Wasserstoffzusatz benutzt wurden. Nur wurde die Berechnung

[1]) Nach Versuchen von Pier neu berechnet von mir.

Tabelle 16.

Explosionen von Knallgas mit Argonzusatz.

Versuch Nr.	m_A	t_0	p_0 in mm Hg_{18}	p_e in mm Hg_{18}
53	3·025	18·15	87·5	695
54	2·26	18·5	97·8	815·4
57	1·985	18·9	106·4	910·4
56	1·807	18·9	108·7	942
55	1·485	18·9	119·4	1044

sowohl für 12 %, wie für 14 % Druckverluste durchgeführt. Tabelle 17 und 18 enthalten die Daten dieser Berechnungen.

Tabelle 17.

Molekularwärme von Wasserdampf aus Knallgasexplosionen mit Argonzusatz. 14 % Druckverlust.

Versuch Nr.	$p_{korr.}$	T_e	α	C_{H_2O} (291°, T_e)
53	794	2912	0·159	9·4
54	932·4	3114	0·204	9·6
57	1041·4	3210	0·233	9·2
56	1078	3261	0·246	9·3
55	1195	3331	0·257	9·8

Tabelle 18.

Molekularwärme von Wasserdampf aus Knallgasexplosionen mit Argonzusatz. 12 % Druckverlust.

Versuch Nr.	$p_{korr.}$	T_e	α	C_{H_2O} (291°, T_e)
53	778	2861	0·143	10·3
54	913·4	3050	0·189	10·4
57	1020·4	3153	0·218	10·0
56	1056	3210	0·228	10·1
55	1170·2	3280	0·240	10·7

Bei der Ausführung der vorstehenden Versuche standen, wie hier dankend erwähnt sei, Mittel aus dem thermodynamischen Fonds zur Verfügung.

Herrn Professor Nernst bin ich für das lebhafte und dauernde Interesse an der Arbeit zum grössten Dank verpflichtet.

Die Dissociation und die spezifische Wärme von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 12. 11.)

Inhalt:

Einleitung. — I. Übersicht. 1. Der Dissociationsgrad von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen. 2. Die spezifische Wärme von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen. 3. Thermodynamische Berechnung. — II. Einzelheiten. 1. Versuchsanordnung. 2. Versuchsergebnisse. 3. Grösse der Verluste. 4. Berechnung des Dissociationsgrads. 5. Verschiedene qualitative Zeugnisse der grossen Dissociation von Kohlendioxyd bei hohen Temperaturen. 6. Berechnung der spezifischen Wärme bei sehr hohen Temperaturen.

In der vorangehenden Arbeit ist geschildert, wie es durch Explosionsversuche gelungen ist, die Dissociation von Wasserdampf bis fast 3000° experimentell zu verfolgen. Nachdem dies erreicht war, lag es nahe, die Dissociation des Kohlendioxyds in ähnlicher Weise zu bestimmen, und dieses schien um so lohnender, weil nur wenige zuverlässige Bestimmungen der Dissociation, und zwar bei ziemlich tiefer Temperatur, vorlagen[1]). Durch das Explosionsverfahren konnte nun wirklich die Dissociation bis über 3100° abs. verfolgt werden. Und dieses dürfte wohl die höchste Temperatur repräsentieren, bei welcher bis jetzt chemische Gleichgewichtsmessungen ausgeführt worden sind.

Im folgenden gebe ich zuerst eine Übersicht über das angewandte Verfahren und die gewonnenen Ergebnisse. Nachher folgt dann eine Darstellung der technischen und rechnerischen Einzelheiten.

I. Übersicht.

1. Der Dissociationsgrad von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen.

Der Gedanke, die Dissociation des Kohlendioxyds durch Explosionsversuche zu bestimmen, ist nicht neu. Schon früher hat Pier[2]) sich

[1]) Vgl. besonders die Arbeit von Nernst u. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 548 (1906). Eine gute und sehr vollständige Übersicht der ältern Bestimmungen ist von Weigert in Abeggs Handb. d. anorg. Chemie **3**, 2 gegeben.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 898 (1910).

mit Arbeiten in dieser Richtung bemüht. Es gelang ihm indessen nicht, die Ergebnisse seiner Versuche zu deuten. Die Ursache zu diesem Misslingen muss man in der Annahme suchen, dass bei seinen Kohlenoxydexplosionen die Wärmeabgabe an der Wand ohne Einfluss auf den maximalen Explosionsdruck war. Dass diese Annahme nicht zutreffend ist, kann man jetzt mit Sicherheit schliessen, nachdem schon bei den schnellern Knallgasexplosionen grosse Verluste konstatiert worden sind. Denn bei den langsamen Kohlenoxydexplosionen müssen die Wärmeverluste sicher noch grösser sein. Es war daher notwendig, neue Explosionsversuche in der Weise anzustellen, dass sie eine Elimination dieser Verluste ermöglichten.

Zu diesem Zweck wurden die Kohlenoxydknallgasexplosionen teils mit Überschuss von Kohlenoxyd und teils mit Stickstoffzusatz ausgeführt. Es zeigte sich nun bei diesen Versuchen, dass der Stickstoff die beobachteten Explosionsdrucke viel mehr verkleinerte als dieselbe Menge Kohlenoxyd, und zwar konnten die Unterschiede in den beobachteten Drucken über 10% betragen. Da in beiden Fällen die Wärmeabgabe an der Wand und die spezifischen Wärmen dieselben sind[1]), muss dieses Verhalten ihre Erklärung allein durch das Zurückdrängen der Dissociation bei dem Kohlenoxydzusatz finden. Aus den beobachteten Unterschieden konnte daher der Dissociationsgrad berechnet werden.

Die ersten Versuche wurden bei einem Anfangsdruck von $^1/_4$ Atm. angestellt, um eine recht grosse Dissociation zu haben. Später wurde aber auch eine Versuchsreihe mit einem Anfangsdruck von 1 Atm. ausgeführt. Denn es zeigt sich bald, dass die Dissociation selbst bei dem höhern Druck genügend gross sein würde; und bei dem höhern Druck hat man den Vorteil, dass die Verluste kleiner sind. —

Während bei Knallgasexplosionen grosse experimentelle Schwierigkeiten dadurch auftraten, dass die aufgenommenen Druck-Zeitdiagramme starke Druckschwingungen zeigten, verliefen die Kohlenoxydexplosionen sehr ruhig. Selbst mit reinem Kohlenoxydknallgas, $2CO + O_2$, traten die Schwingungen nicht auf. Dies rührt von der geringen Entflammungsgeschwindigkeit her. Die Zeitdauer der Explosion von der Zündung bis zur Erreichung des maximalen Drucks war von der Grössenordnung 0·1 Sekunde, was einer Entflammungsgeschwindigkeit von einigen Metern in der Sekunde entspricht. Unter diesen Umständen war das Druckmaximum recht abgeflacht, und die Wärmeverluste waren

[1]) Langen, Mitteilungen über Forschungsarbeiten. Verlag von Springer, Berlin. Heft 8, 12 u. 42 (1903).

von grossem Einfluss. Unter gleichen Umständen war ihr Einfluss auf den Explosionsdruck zwei- bis dreimal grösser bei Kohlenoxydexplosionen als bei den Wasserstoffexplosionen, d. h. bei einem Druck von 1 Atm. ca. 3 bis 5% [1]).

Eine besondere Schwierigkeit bei den Kohlenoxydexplosionen rührte davon her, dass die Zeitdauer der Explosion und dadurch auch die Druckverluste sich recht variabel zeigten. Dies findet seine Erklärung darin, dass die erreichte Trockenheit der explodierenden Gase in den verschiedenen Versuchen nicht genau dieselbe war. Denn bekanntlich ist Wasser ein ausgezeichneter Katalysator bei der Verbrennung von Kohlenoxyd. Es ist unbedingt notwendig, nur solche Messungen miteinander zu vergleichen, in welchen die Zeitdauer der Explosionen ungefähr dieselbe gewesen ist.

Die Ergebnisse der Berechnung des Dissociationsgrads von Kohlendioxyd sind in Tabelle 1 gesammelt. m_{N_2} und m_{O_2} sind die zugesetzten Mole von Stickstoff, bzw. Sauerstoff pro Mol gebildetes Kohlendioxyd. T_e und p_e sind die maximalen Explosionstemperaturen und Drucke, und α ist der Dissociationsgrad unter diesen Umständen.

Tabelle 1.

Die Dissociation von Kohlendioxyd.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	p_e kg/qcm	T_e	α
70	1·257	0·046	2·021	2640	0·194
60a	0·398	0·014	2·216	2879	0·461
63	0·180	0·018	2·350	2945	0·560
88	1·000	0·015	8·723	2900	0·337
90	0·243	0·009	9·502	3116	0·560

Wenn man aus den gefundenen Dissociationsgraden die Dissociationskonstante:

$$K_c = \frac{[CO]^2 \cdot [O_2]}{[CO_2]^2},$$

berechnet und aus ihr wieder die Wärmetönung der Reaktion:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2,$$

nach der bekannten thermodynamischen Formel:

$$Q = 4{\cdot}57 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} (\lg K_2 - \lg K_1),$$

so erhält man die in Tabelle 2 aufgeführten Zahlen.

[1]) Da Kohlendioxyd stark dissociiert ist, bedeuten diese 3 bis 5% Druckverluste noch wesentlich grössere prozentische Verluste in der Wärmemenge.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	T_e	K_c	Q
70	2640	— 4·51	203000
60a	2879	— 3·00	180000
88	2900	— 3·11	220000
63	2945	— 2·51	135000
90	3116	— 1·96	—

Da die Wärmetönung ungefähr bei 140000 liegt, sind die berechneten Wärmetönungen nicht besonders genau. Das war aber auch nicht zu erwarten. Die gefundenen Abweichungen können durch Fehler von einigen Zehnteln in den Werten von $\log K_c$ erklärt werden. Von Interesse ist es, zu bemerken, dass die Bestimmungen bei höherm Druck (Nr. 88 und 90) keine systematischen Abweichungen von den bei kleinern Drucken ausgeführten (Nr. 70, 60a, 63) zeigen.

2. Die spezifische Wärme von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen.

Um die hier gefundenen Werte für die Dissociationskonstante mit den früher bei tiefern Temperaturen bestimmten Werten zu vergleichen, muss man die spezifische Wärme des Kohlendioxyds bis zu den höchsten Temperaturen kennen. Die vorhandenen Bestimmungen gehen nur bis 2110°[1]). Für noch höhere Temperaturen habe ich aus meinen Explosionsversuchen einen Wert berechnet, der für unsern Zweck als genügend genau erachtet werden kann, wenn auch die Versuche zu dieser Berechnung wegen ihrer grossen Wärmeverluste nicht sehr geeignet sind.

Für die mittlere Molekularwärme von Kohlendioxyd zwischen Zimmertemperatur und 2987° abs. und bei konstantem Volumen ergab sich der Wert:

$$10{\cdot}9,$$

wenn der Einfluss der Wärmeverluste durch Benutzung von Versuchen mit verschiedenen Anfangsdrucken eliminiert wurde.

Nach der von mir[2]) früher auf Grundlage der Quantentheorie aufgestellten Formel für die Molekularwärme von Kohlendioxyd,

$$C_v(O,T) = R[3 + \varphi(8{\cdot}1) + 2\varphi(5{\cdot}0)],$$

findet man 10·7.

Hiernach ist es erlaubt, diese Formel bis zu 3000° zu benutzen.

[1]) Pier, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 899 (1910).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 731 (1911).

3. Thermodynamische Berechnung.

Alle frühern Bestimmungen der Dissociationskonstanten von Kohlendioxyd liegen bei viel tiefern Temperaturen als die hier ausgeführten. Da wir aber nun annähernd die spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe bis zu den Untersuchungstemperaturen kennen, ist es leicht, diese bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Bestimmungen zu vergleichen.

Für die Molekularwärmen wollen wir mit den folgenden Werten rechnen:

Für Sauerstoff und Kohlenoxyd: $C_v(O, T) = R(2{\cdot}5 + \varphi(2{\cdot}4))$.

Für Kohlendioxyd: $C_v(O, T) = R(3 + \varphi(8{\cdot}1) + 2\varphi(5{\cdot}0))$.

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{2\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{2\lambda T}} - 1};\quad \beta c = 14580.$$

Die Bildungswärme für ein Mol Kohlendioxyd aus Kohlenoxyd und Sauerstoff wollen wir mit Pier[1]) zu 67790 setzen.

Dann wird die Wärmetönung, U_T, der folgenden Reaktion:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO + U_T,$$

bei T^0 und konstantem Volumen:

$$U_T = 134840 + RT(1{\cdot}5 + 3\varphi(2{\cdot}4) - 2\varphi(8{\cdot}1) - 4\varphi(5{\cdot}0)).$$

Für die Dissociationskonstante:

$$K_c = \frac{[CO]^2 \cdot [O_2]}{[CO_2]^2},\ \text{gilt}\ \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{U_T}{RT^2}.$$

Wenn wir diese Gleichung integrieren, erhalten wir:

$$\lg K_c = J - \frac{29500}{T} + 1{\cdot}5\lg T + 3\chi(2{\cdot}4) - 2\chi(8{\cdot}1) - 4\chi(5{\cdot}0)$$

$$\text{wo}\ \chi(\lambda) = 0{\cdot}4343\int_0^T \frac{\varphi(\lambda)}{T}\,dT =$$

$$\frac{3}{4}\cdot\frac{\beta c}{\lambda T}\cdot 0{\cdot}4343 - \frac{1}{2}\lg(e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1) - \frac{1}{2}\lg(e^{\frac{\beta c}{2\lambda T}} - 1).$$

Diese Gleichung gibt uns die Dissociationskonstante bei allen Temperaturen, wenn die Integrationskonstante, J, bekannt ist.

In der Tabelle 3 stehen die Werte von J, die sich aus meinen Versuchen ergeben. Zugefügt ist noch der Wert, der sich aus der Nernst- und Wartenbergschen Bestimmung des Dissociationsgrads

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 900 (1910).

ergibt[1]). Nernst und Wartenberg fanden nach dem Durchströmungsverfahren bei 1478° abs. und 1 Atmosphäre eine Dissociation von 0·0325 % im Mittel.

Tabelle 3.

T	$\lg K$ beob.	J
2640	— 4·51	3·15
2879	— 3·00	3·80
2900	— 3·11	3·61
2945	— 2·51	4·07
3116	— 1·96	4·10
	Mittel:	3·74
1478	— 12·85	3·28

Wenn man für J den Mittelwert zwischen meiner Bestimmung und der Nernst- und Wartenbergschen nimmt, 3·51, erhält man folgenden Ausdruck für die Dissociationskonstante von Kohlendioxyd:

$$\lg K_c = 3{\cdot}51 - \frac{29500}{T} + 1{\cdot}5 \lg T + 3\chi(2{\cdot}4) - 2\chi(8{\cdot}1 - 4\chi(5{\cdot}0).$$

Tabelle 4 gibt einen Vergleich zwischen den mittels dieser Formel berechneten Dissociationsgrade bei 1 Atmosphäre und den beobachteten.

Der Dissociationsgrad, α, wurde berechnet nach der Gleichung,

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(1+\frac{\alpha}{2})} = 2\,RTK_c.$$

Da die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Dissociationsgraden wohl überall innerhalb der möglichen Versuchsfehler liegen, können wir hiernach sagen, dass die Variation der Dissociationskonstante im Gebiete 1300 bis 3116° mit den thermischen Daten genügend in Übereinstimmung ist.

Tabelle 4.

Dissociationsgrade von Kohlendioxyd bei 1 Atmosphäre.

T	$\lg K_c$ ber.	100α ber.	100α beob.
1300	— 15·30	0·0046	0·0041[2])
1395	— 13·77	0·0157	0·0142[3])
1400	— 13·70	0·0165	0·01—0·02[4])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 548 (1906).

[2]) Nernst und v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 548 (1906) Berechnet aus dem Wassergasgleichgewicht.

[3]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1379 (1906). Dissociation mittels glühendem Platindraht.

[4]) Nernst und v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 548 (1906). Nach dem Durchströmungsverfahren.

T	$\lg K_c$ ber.	$100\,\alpha$ ber.	$100\,\alpha$ beob.
1443	— 13·10	0·027	0·025[1]
1478	— 12·61	0·039	0·029—0·035[2]
1498	— 12·37	0·047	0·047[3]
1500	— 12·34	0·048	0·04[3]
1565	— 11·54	0·091	0·064[1]
2640	— 4·15	26·6	21·0
2879	— 3·29	44·9	51·7
2900	— 3·21	46·8	49·2
2945	— 3·07	50·0	64·7
3116	— 2·55	63·4	76·1

In Tabelle 5 gebe ich zur Übersicht die Werte des Dissociationsgrads in % für Kohlendioxyd bei einer Reihe von verschiedenen Temperaturen und Drucken, berechnet nach der obenstehenden Formel.

Tabelle 5.

Dissociationsgrad von Kohlendioxyd in %.

T	$\log K_c$	$100\,\alpha$ bei $^1/_{10}$ Atm.	$100\,\alpha$ bei 1 Atm.	$100\,\alpha$ bei 10 Atm.	$100\,\alpha$ bei 100 Atm.
1000	— 22·04	$0{\cdot}0^4531$	$0{\cdot}0^4247$	$0{\cdot}0^4114$	$0{\cdot}0^5531$
1500	— 12·34	0·104	0·0483	0·0224	0·0104
2000	— 7·57	4·35	2·05	0·960	0·445
2500	— 4·75	33·5	17·6	8·63	4·09
3000	— 2·89	77·1	54·8	32·2	16·9
3500	— 1·60	93·7	83·2	63·4	39·8
4000	— 0·64	97·9	93·9	83·4	63·8
4500	+ 0·11	99·2	97·4	92·4	80·3
5000	+ 0·69	99·6	98·7	96·1	89·0

II. Einzelheiten.

1. Versuchsanordnung.

Die benutzte Versuchsanordnung war diejenige, die bei der Untersuchung von Knallgasexplosionen benutzt worden war[4]). Nur wurde zu den Versuchen mit einem Anfangsdruck von 1 Atm. eine bedeutend stärkere Membran benutzt. Bei einem Abstand von 190 cm zwischen Spiegel und photographischem Papier betrug der Ausschlag nur 8·4 mm für 1 Atm.

Das Kohlenoxyd wurde dargestellt durch Zutropfen von Ameisensäure zu erwärmter konzentrierter Schwefelsäure, und es wurde ge-

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 542.

[2]) Vgl. Anm. 4, S. 542.

[3]) Löwenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 715 (1906).

[4]) In der vorangehenden Abhandlung beschrieben.

reinigt durch Leiten über Natronkalk und Phosphorpentoxyd. Der Sauerstoff und Stickstoff wurde aus Stahlflaschen entnommen. Der Sauerstoff enthielt 3·1% Stickstoff und der Stickstoff 2·0% Sauerstoff bei den ersten Versuchen. Bei den letzten Versuchen waren die entsprechenden Zahlen 3·8% Stickstoff und 2·0% Sauerstoff.

2. Versuchsergebnisse.

In den Tabellen 6 bis 9 sind die gewonnenen Versuchsergebnisse zusammengestellt. m_{CO}, m_{O_2}, m_{N_2} bedeuten die Zahl der zugesetzten Mole der entsprechenden Stoffe pro Mol gebildetes Kohlendioxyd, t_0 ist die Anfangstemperatur, p_0 und p_e Anfangs- und maximaler Explosionsdruck in mm Quecksilber bei 18° oder in kg/qcm, τ endlich gibt in Sekunden die Zeitdauer der Explosion an, d. h. die Zeit von der Zündung bis zur Erreichung des maximalen Drucks.

Tabelle 6.

Explosionen von Kohlenoxydknallgas mit Kohlenoxydüberschuss.
Anfangsdruck ca. 1/4 Atm.

Versuch Nr.	m_{CO}	m_{N_2}	t_0	p_0 mm *Hg*	p_e mm *Hg*	τ
69	1·971	0·016	20·1	197·5	1513	0·168
71	1·644	0·016	20·4	187·7	1485	0·170
62	1·372	0·016	17·2	194·7	1683	0·102
61	1·034	0·016	17·8	191·8	1689	0·086
66	0·398	0·016	20·3	194·9	1724	0·096
64	0·056	0·016	17·1	193·8	1731	0·084

Tabelle 7.

Explosionen von Kohlenoxydknallgas mit Stickstoffzusatz.
Anfangsdruck ca. 1/4 Atm.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	t_0	p_0 mm *Hg*	p_e mm *Hg*	τ
70	1·257	0·046	20·4	193·5	1491	0·161
60	0·398	0·014	17·8	192·2	1660	0·086
63	0·180	0·018	17·4	196·7	1733	0·096
67	0·016	0·007	20·5	194·2	1703	0·105
68	0·016	0·014	20·1	194·4	1687	0·123

Tabelle 8.

Explosionen von Kohlenoxydknallgas mit Kohlenoxydüberschuss.
Anfangsdruck ca. 1 Atm.

Versuch Nr.	m_{CO}	m_{N_2}	t_0	p_0 kg/qcm	p_e kg/qcm	τ
83	0·460	0·020	22·6	1·032	9·772	0·068
87	1·219	0·022	23·2	1·029	9·470	0·098
85	1·972	0·020	23·5	1·035	8·980	0·091
89	2·961	0·022	23·2	1·031	7·311	0·24

Tabelle 9.

Explosionen von Kohlenoxydknallgas mit Stickstoffzusatz.
Anfangsdruck ca. 1 Atm.

Versuch Nr.	m_{CO}	m_{N_2}	t_0	p_0 kg/qcm	p_e kg/qcm	τ
90	0·243	0·009	23·3	1·036	9·502	0·091
88	1·000	0·015	23·3	1·025	8·723	0·109

Die angegebenen Explosionsdrucke sind aus den gemessenen maximalen Ausschlägen ohne jede Extrapolation berechnet worden.

Mit dem Zusatz von inaktiven Gasen wurde so weit gegangen, als man noch Zündung durch Funken haben konnte.

3. Grösse der Verluste.

Aus einem Vergleich zwischen den Kohlenoxydexplosionen bei verschiedenen Anfangsdrucken kann man die ungefähre Grösse der Verluste berechnen.

Für drei verschiedene Mischungen sind in Tabelle 10 die Drucksteigerungsverhältnisse bei $^1/_4$ und 1 Atm. Anfangsdruck angegeben. Die Werte sind aus den Tabellen 6 und 8 mit Hilfe von einer graphischen Interpolation, bzw. einer kleinen Umrechnung gewonnen.

Tabelle 10.

		Bei $^1/_4$ Atm.		Bei 1 Atm.		Druckverlust	
m_{CO}	m_{N_2}	$(p_e/p_0)_{30}$	τ	$(p_e/p_0)_{30}$	τ	bei 1 Atm.	bei $^1/_4$ Atm.
0·460	ca. 0·02	8·84	0·096	9·54	0·068	2·7%	11%
1·219	0·02	8·66	0·095	9·29	0·098	2·5	10
1·972	0·02	7·60	0·168	8·77	0·091	4·7	19

Wenn man für diese drei Mischungen annimmt, dass die Druckverluste umgekehrt mit dem Anfangsdruck variieren, berechnen sich die Druckverluste in % der ganzen Drucksteigerung $(p_e - p_0)$ zu den in der letzten Kolonne angegebenen Werten. Dass die Zeitdauer der Explosionen (τ) bei 1 Atm. für die erste und dritte Mischung kleiner als bei $^1/_4$ Atm. ist, bewirkt, dass die berechneten Verluste für diese Mischungen bei 1 Atm. etwas zu gross sind. Die für die Versuche bei kleinen Drucken berechneten Verlustprozente werden dadurch nur wenig fehlerhaft.

4. Berechnung des Dissociationsgrads.

Die Berechnung der gewonnenen Versuchsdaten ist nach denselben Prinzipien vorgenommen, die bei den Knallgasexplosionen angegeben wurden.

Zuerst sind die Versuche auf gleichartige Temperaturen umgerechnet. Die Versuche bei kleinem Druck auf 20, und die andern auf 23°. Darauf wurde graphisch bestimmt, mit welchem Zusatz von Kohlenoxyd man dieselben Drucksteigerungsverhältnisse erhält, die in den Versuchen mit Stickstoffzusatz gefunden wurden. Wir wollen die der Stickstoffmenge $m_{N_2} + m_{O_2}$ (der Stickstoff ist ja sauerstoffhaltig) entsprechende Menge Kohlenoxyd m'_{CO}, und die kleine Menge Stickstoff, die auch in den Versuchen mit Kohlenoxydüberschuss vorhanden ist, m'_{N_2} nennen. Weiter sind α' und α die Dissociationsgrade beim Kohlenoxyd-, bzw. Stickstoffzusatz.

Dann gibt uns das Prinzip der gleichen Drucksteigerungen bei gleich grosser Kohlendioxydbildung in der Mischung:

$$\frac{1-\alpha'}{m'_{CO} + m'_{N_2} + 1{\cdot}5} = \frac{1-\alpha}{m_{N_2} + m_{O_2} + 1{\cdot}5}\ ^{1}).$$

Und das chemische Massenwirkungsgesetz gibt uns:

$$K_c = \frac{[CO]^2 . [O_2]}{[CO_2]^2} = \frac{(\alpha' + m'_{CO})^2 . 0{\cdot}5\,\alpha'}{(1-\alpha')^2} \cdot \frac{p_0'}{1{\cdot}5 + m'_{CO} + m'_{N_2}} \cdot \frac{1}{RT}$$

$$= \frac{\alpha^2 (m_{O_2} + 0{\cdot}5\,\alpha)}{(1-\alpha)^2} \cdot \frac{p_0}{1{\cdot}5 + m_{O_2} + m_{N_2}} \cdot \frac{1}{RT}.$$

Aus diesen zwei Gleichungen wurden α' und α berechnet. Die Tabellen 11 bis 15 enthalten die Berechnungsdaten.

In Tabelle 11 ist zunächst die Umrechnung der Versuche 60 und 67 auf eine für unsere Berechnung besser geeignete Zeitdauer der Explosion dargestellt. Dies geschah mit Hilfe der Versuche 67 und 68, in welchen dieselbe Mischung mit etwas verschiedener Zeitdauer explodierte.

Tabelle 11.

Explosionen von Kohlenoxydknallgas mit Stickstoffzusatz. Anfangsdruck $^1/_4$ Atm. Die Zahlen aus Tabelle 7 interpoliert.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	t_0	p_0 mm Hg	p_e mm Hg	τ
60a	0·398	0·014	17·8	192·2	1634	0·111
67a	0·016	0·004	20·7	194·1	1711	0·096

Dann kommen in den Tabellen 12 und 13 die auf 20, bzw. 23° umgerechneten Kohlenoxydversuche.

---

[1]) Siehe die vorangehende Abhandlung.

Tabelle 12.

Kohlenoxydexplosionen mit Überschuss von Kohlenoxyd.
Anfangsdruck ca. 1/4 Atm.

Versuch Nr.	m_{CO}	m_{N_2}	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{20°}$
69	1·971	0·016	7·666
71	1·644	0·016	7·922
62	1·372	0·016	8·571
61	1·034	0·016	8·739
66	0·398	0·016	8·857
64	0·056	0·016	8·858

Tabelle 13.

Kohlenoxydexplosionen mit Überschuss von Kohlenoxyd.
Anfangsdruck ca. 1 Atm.

Versuch Nr.	m_{CO}	m_{N_2}	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{23°}$
83	0·460	0·020	9·454
87	1·219	0·022	9·208
85	1·972	0·020	8·691
89	2·961	0·022	7·100

Und in den Tabellen 14 und 15 kommen endlich die gefundenen Dissociationsgrade.

Tabelle 14.

Kohlenoxydexplosionen mit Stickstoffzusatz.
Anfangsdruck ca. 1/4 Atm.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	p_0	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{20°}$	m'_{CO}	m'_{N_2}	α'	α	T_e
70	1·257	0·046	193·5	7·718	1·945	0·016	0·005	0·194	2640
60a	0·398	0·014	192·2	8·445	1·499	0·016	0·149	0·461	2879
63	0·180	0·018	196·7	8·747	1·006	0·016	0·345	0·560	2945
67a	0·016	0·004	194·1	8·836					

Tabelle 15.

Kohlenoxydexplosionen mit Stickstoffzusatz.
Anfangsdruck ca. 1 Atm.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	p_0	$\left(\frac{p_e}{p_0}\right)_{23°}$	m'_{CO}	m'_{N_2}	p_0'	α'	α	T_e
90	0·243	0·009	1·036	9·185	1·266	0·022	1·029	0·300	0·560	3116
88	1·000	0·015	1·025	8·517	2·166	0·020	1·035	0·027	0·337	2900

5. Verschiedene qualitative Zeugnisse der grossen Dissociation von Kohlendioxyd bei hohen Temperaturen.

Wenn man untersucht, wie es mit der Drucksteigerung geht beim Zusatz von Kohlenoxyd im Überschuss zu dem reinen Kohlenoxydknallgas, so findet man, dass die ersten Zusätze fast keinen Einfluss

haben, ja sogar ein schwaches Ansteigen bewirken; erst wenn mehr als ein halbes Molekül Kohlenoxyd zugesetzt ist, fangen die Drucke deutlich an zu fallen. Dieses kann man aus Tabelle 12 im Verein mit Versuch 67a aus Tabelle 14 sehen. Dieses Verhalten ist nur erklärlich, wenn wir eine sehr starke Dissociation von Kohlendioxyd haben. Dann ist es möglich, dass das Zurückdrängen der Dissociation durch das Kohlenoxyd die Vergrösserung der Wärmekapazität des Systems durch den Zusatz von diesem Stoffe mehr als kompensiert[1]). —

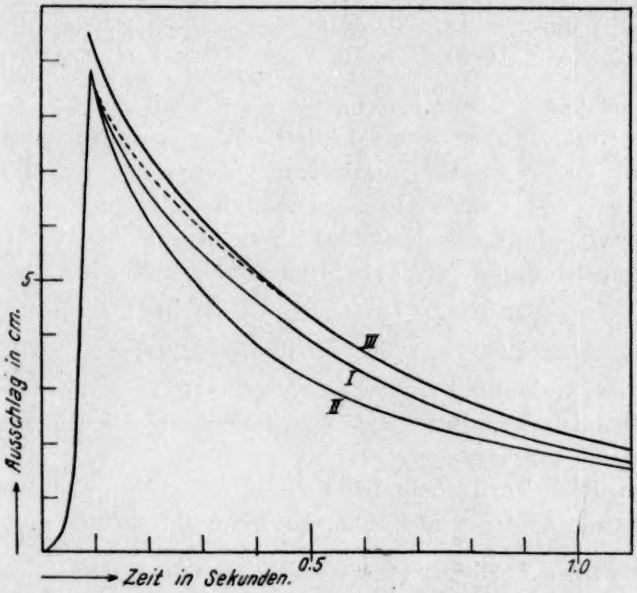
Wenn ein Stoff bei hoher Temperatur stark dissociiert ist, und die Dissociation während der Abkühlung zurückgeht, so findet während der Abkühlung eine Nachverbrennung statt, und dieses muss die Abkühlungsgeschwindigkeit stark herabsetzen. In den Druck-Zeitdiagrammen kommt nun die Abkühlungsgeschwindigkeit zur Beobachtung, wenn auch leider, wenn Dissociation vorhanden ist, ein wenig verzogen in der Richtung, dass der Druckabfall schneller ist als der Temperaturabfall. Aber trotzdem zeigt sich das Nachverbrennungsphänomen sehr deutlich, wenn man die Abkühlungskurven von Versuchen mit Stickstoffzusatz und mit Kohlenoxydzusatz miteinander vergleicht. Es zeigt sich nämlich dann, dass der Druck bei hohen Temperaturen viel schneller abfällt bei Kohlenoxydzusatz als bei Stickstoffzusatz, während bei tiefern Temperaturen der Druckabfall ungefähr derselbe in den beiden Fällen ist. Fig. 1 gibt zwei typische Abkühlungskurven wieder[2]). Die Abszisse gibt die Zeit in Sekunden und die Ordinate den Ausschlag in Zentimetern, ist also der Drucksteigerung proportional. I ist eine Stickstoffkurve und stammt vom Versuch 60 ($m_{N_2} = 0{\cdot}392$), und II ist eine Kohlenoxydkurve vom Versuch 61 ($m_{CO} = 1{\cdot}034$). In diesen zwei Versuchen werden fast dieselben maximalen Drucksteigerungen erreicht, also sind auch die maximalen Temperaturen fast dieselben, denn die Anfangsdrucke sind identisch. Es ist deutlich zu sehen, wie die Kurve I bei den hohen Temperaturen langsamer abfällt als II, während bei tiefern Temperaturen die Verhältnisse sogar umgekehrt sind. Für II wird die Temperaturkurve recht nahe denselben Verlauf zeigen wie die Druckkurve, weil die Dissociation verhältnismässig klein ist. Dagegen wird für I die Temperaturkurve höher als die Druckkurve liegen. Wenn

---

[1]) Damit ein solches Phänomen soll eintreten können, müssen die zwei Dissociationsprodukte nicht zu gleicher Menge bei der Dissociation gebildet werden; und nur das Dissociationsprodukt, das in überwiegender Menge bei der Dissociation gebildet wird, kann diesen Einfluss haben

[2]) In den wirklichen Diagrammen ist der Abszissenmassstab ca. 50mal grösser. Die Reproduktion ist also sehr stark verkürzt.

die Temperatur so tief gesunken ist, dass die Dissociation vernachlässigt werden kann, wird sie der Kurve III entsprechen. Die punktierte Linie in Verbindung mit Kurve III gibt uns daher ungefähr den Temperaturabfall, und ein Vergleich mit II gibt uns jetzt ein richtiges Bild der durch die Nachverbrennung verzögerten Abkühlung. Wenn II und III als Temperaturkurven aufgefasst werden, bedeutet die Kurvenspitze ungefähr 2600° und die Nullinie (die Abszissenachse) 70°.



6. Berechnung der spezifischen Wärme bei sehr hohen Temperaturen.

Die Berechnung der spezifischen Wärme wurde mit Hilfe von Explosionsversuchen mit Kohlenoxydüberschuss durchgeführt. Statt indessen direkt mit den Daten dieser Explosionen zu rechnen, habe ich mit den interpolierten Werte gerechnet, die bei der Bestimmung des Dissociationsgrads benutzt wurden (Tabelle 14 und 15). Der Dissociationsgrad geht nämlich in die Berechnung ein, und er ist für diese Werte bekannt.

Die spezifische Wärme ist nach folgender Formel berechnet:

$$C_v(T_0, T_e) = \frac{67790}{T_e - T_0} - \frac{C_{CO}(m_{CO} + m_{N_2} + 1{\cdot}5\,\alpha)}{1 - \alpha}$$

Hier ist C_{CO} die mittlere Molekularwärme von Kohlenoxyd zwischen T_0 und T_e. Sie ist berechnet nach der Formel, die sich für Stickstoff ergeben hat: $C_v(O, T_e) = R(2{\cdot}5 + \varphi(2{\cdot}4))$.

Nach allen frühern Untersuchungen von Kohlenoxydexplosionen zu urteilen, ist nämlich die Molekularwärme des Kohlenoxyds immer gleich der des Stickstoffs und Sauerstoffs[1]).

In Tabelle 16 sind die Berechnungsdaten gesammelt.

Tabelle 16.

Berechnung der Molekularwärme von Kohlendioxyd.

p in Atm.	m_{CO}	m_{N_2}	α	T_e	T_0	C_{CO}	C_v (T_0, T_e) unkorr.
ca. $^1/_4$	1·945	0·016	0·005	2640	293	5·84	17·3
ca. 1	2·166	0·022	0·027	2900	296	5·91	12·5

Die in dieser Tabelle berechneten Werte sind nun fehlerhaft, weil die Wärmeverluste nicht berücksichtigt worden sind. Wir können aber annehmen, dass dieser Fehler mit dem Anfangsdruck umgekehrt proportional ist, und kommen dann zu dem Resultat, dass die mittlere Molekularwärme für Kohlendioxyd bei konstantem Volumen und zwischen Zimmertemperatur und 2987° abs. **10·9** beträgt, indem:

$$12{\cdot}5 - (17{\cdot}3 - 12{\cdot}5) : 3 = 10{\cdot}9,$$

$$2900 - (2900 - 2640) : 3 = 2987.$$

Bei der Ausführung der vorstehenden Versuche standen, wie hier dankbar erwähnt sei, Mittel aus dem thermodynamischen Fonds des Laboratoriums zur Verfügung.

Herrn Prof. Nernst bin ich für das lebhafte und dauernde Interesse an der Arbeit zum grössten Dank verpflichtet.

[1]) Siehe Langen, Mitteilungen über Forschungsarbeiten. Heft 8, 12 u. 42 (1903).

Das System Wasser—Phenol—Salzsäure bei 12°.

Von

F. A. H. Schreinemakers und J. L. M. van der Horn van den Bos.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 2. 12.)

Bringt man Wasser und Phenol zusammen, dann können sich je nach der Temperatur und der Zusammensetzung des Komplexes verschiedene Gleichgewichte bilden. Es ist bekannt, dass sich bei der Umwandlungstemperatur $T_u = \pm 0{\cdot}5^0$ ein an festem Phenol gesättigtes Flüssigkeitspaar oder, mit andern Worten, das Gleichgewicht:

$$L_W + L_{Ph} + \text{Phenol}$$

bilden kann, in welchem die Schicht L_{Ph} einen Überschuss an Phenol und die Schicht L_W einen Überschuss an Wasser enthält.

Die bei Wärmezu- oder -abfuhr eintretende Phasenreaktion ist:

$$L_W + \text{Phenol} \rightleftarrows L_{Ph}. \qquad (1)$$

Die wasserreiche Schicht L_W wandelt sich also bei Wärmezufuhr unter Lösung von Phenol in die phenolreiche Schicht um.

Es kann jedoch in dem binären System Wasser—Phenol noch ein Hydrat der Zusammensetzung $(C_6H_5OH)_2H_2O$ auftreten[1]): dies hat zur Folge, dass die obige bei T_u eintretende Reaktion in metastabilem Zustande verläuft. Da in den meisten Fällen und auch in unserer Untersuchung dieses Hydrat nicht aufgetreten ist, so wollen wir es hier ausser Betracht lassen und nur die obige Reaktion in Betracht ziehen.

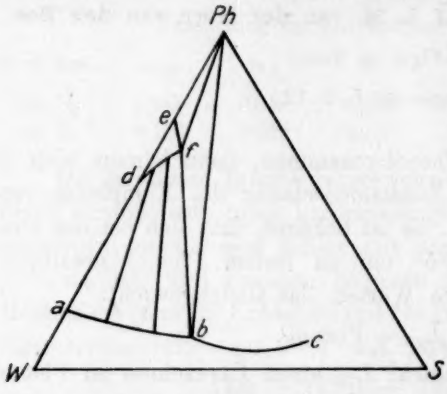
Setzt man einen dritten Stoff hinzu, dann verteilt dieser sich zwischen den beiden Schichten, und die Umwandlungstemperatur T_u kann sowohl erhöht wie erniedrigt werden. Dies bedeutet, dass das neue Gleichgewicht $L_W + L_{Ph} + \text{Phenol}$, in welchem die beiden Schichten jetzt auch den dritten Stoff enthalten, sowohl oberhalb wie unterhalb T_u bestehen kann. Welcher Fall, nämlich Erhöhung oder Erniedrigung der Umwandlungstemperatur, eintreten wird, hängt von der Verteilung des dritten Stoffs zwischen den beiden Schichten ab[2]).

[1]) A. Smits u. J. Maarse, Kon. Ac. Amsterdam **20**, 100 (1911).

[2]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 320 (1898). Man sehe auch: F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. Bakhuis Roozeboom. Drittes Heft. Zweiter Teil, der bald erscheinen wird.

Aus einer experimentellen Untersuchung[1]) hat sich ergeben, dass Salzsäurezusatz eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur zur Folge hat.

Man kann nun ableiten, dass das Dreiphasendreieck, dessen Eckpunkte die drei Phasen des Komplexes $L_W + L_{Ph} +$ Phenol darstellen, eine bestimmte Lage aufweisen muss. Nennt man diejenige Seite des Dreiecks, welche die zwei konjugierten Schichten verbindet, die Binodalseite, dann muss das Dreiphasendreieck seine Binodalseite nach Seite $W.Ph$ des Komponentendreiecks zuwenden[2]).



Die bei 12° im System Wasser - Phenol - Salzsäure aufgefundenen Gleichgewichte sind in der Figur schematisch wiedergegeben. Man sieht, dass, in Übereinstimmung mit obigem Satz, das Dreiphasendreieck $Ph.f.b$ seine Binodalseite $b.f$ nach Seite $W.Ph$ des Komponentendreiecks hinwendet.

Die Sättigungskurve des festen Phenols besteht (experimentell) aus den Kurven ef und bc; die Löslichkeit des Phenols in Wasser—Salzsäure nimmt bei zunehmendem Salzsäuregehalt also erst kontinuierlich von e bis f, danach sprungweise von f bis b und weiter wieder kontinuierlich ab, um schliesslich wieder zuzunehmen.

Die Kurve bc ist nur bis zu einem Salzsäuregehalt von 36·25% bestimmt worden. Wenn diese Kurve weiter fortgesetzt wäre, dann würden sicher wohl noch Komplikationen, wie z. B. das Auftreten zweier neuer flüssigen Schichten, eingetreten sein.

Die Punkte a und d stellen das bei 12° gegenseitig gesättigte Flüssigkeitspaar des binären Systems Wasser—Phenol dar. Die Kurven df und ab bilden die Binodalkurve; mit jeder Lösung des Zweigs df kann eine bestimmte Lösung des Zweigs ab im Gleichgewicht sein.

Die Punkte b und f stellen ein gegenseitig und an festem Phenol gesättigtes Flüssigkeitspaar, also das System $L_b' + L_f +$ Phenol dar, in welchem L_b' die wasserreiche und L_f die phenolreiche Schicht angibt. Denkt man sich die Kurven df und ef fortgesetzt, dann sieht man, dass beide Fortsetzungen in der Nähe des Punkts f innerhalb des Dreiphasendreiecks $Phfb$ fallen; setzt man die Kurven ab und cb weiter

[1]) W. H. Krug und F. K. Cameron, Journ. Chem. Phys. 4, 188 (1900).
[2]) Vgl. Anm. 2, S. 551.

fort, dann ist es klar, dass beide Fortsetzungen ausserhalb des Dreiphasendreiecks liegen. Es ist dies in Übereinstimmung mit dem Satz[1]):

„Wenn zwei Gleichgewichtskurven bei konstantem Druck und konstanter Temperatur sich durchschneiden, dann liegen ihre metastabilen Fortsetzungen in der Nähe ihres Schnittpunktes, beide entweder innerhalb oder ausserhalb des entsprechenden Dreiphasendreiecks."

Mit Hilfe der in folgenden Tabellen angeführten Daten kann man die Kurven der Figur leicht in ein Dreieck eintragen.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der bei 12° gegenseitig gesättigten Flüssigkeitspaare.

Wasserreiche Schicht		Phenolreiche Schicht	
% *HCl*	% Phenol	% *HCl*	% Phenol
0	7·45	0	72
3·1	6·6	0·09	78
6·6	5·3	0·2	80·3
8·0	5·1	0·36	82·6
10·7	4·8	0·52	84·5

Wie aus dieser Tabelle und auch aus der Lage der Konjugationslinien in der Figur ersichtlich, ist die Salzsäure in der wasserreichen Schicht viel löslicher als in der phenolreichen Schicht.

Tabelle 2.

Zusammensetzungen der bei 12° an festem Phenol gesättigten Lösungen.

Punkt	% *W*	% *HCl*	% Phenol
e	11·22	0	88·78
f	14·98	0·52	84·5
b	84·5	10·7	4·8
	80·38	15·64	3·98
	72·43	24·37	3·2
	60·25	36·25	3·5

Man ersieht aus Tabelle 2, dass der Punkt *f* und somit auch die Kurve *ef* ganz in der Nähe der Seite *WPh* des Komponentendreiecks liegen muss.

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte. Drittes Heft. Zweiter Teil.

Leiden, Anorg. Chem. Lab. der Universität.

Das System[1]) Wasser – Alkohol – Manganosulfat.

Von

F. A. H. Schreinemakers und J. J. B. Deuss.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 2. 12.)

1. Die räumliche Darstellung.

Die in diesem System eintretenden Gleichgewichte sind in Fig. 1 schematisch dargestellt; die Punkte W und A stellen die Komponenten Wasser und Alkohol, der nicht gezeichnete dritte Eckpunkt des Komponentendreiecks stellt somit das $MnSO_4$ dar. Die Temperaturachse ist senkrecht auf der Ebene des Komponentendreiecks genommen.

Die in der Seitenebene $MnSO_4$-A-T des Prismas liegende Kurve hl ist die Löslichkeitskurve des anhydrischen $MnSO_4$ in reinem Alkohol; da das Salz in Alkohol jedoch fast unlöslich ist, so muss die Kurve hl ganz in der Nähe der Achse AT des Prismas liegen.

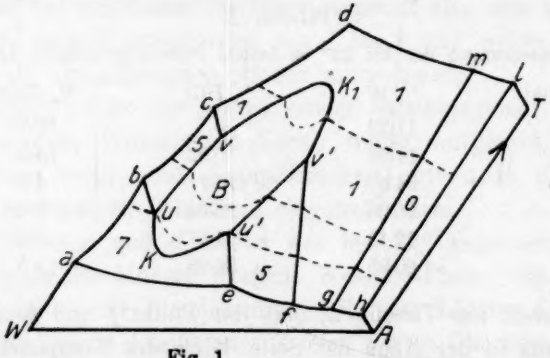


Fig. 1.

Die im binären System Wasser-$MnSO_4$ eintretenden Gleichgewichte sind schon durch F. G. Cottrell[2]) untersucht; diese sind, insoweit sie für das ternäre System nötig sind, in Fig. 1 durch die in der Seitenebene $MnSO_4$-W-T liegenden Kurven ab, bc und cd dargestellt.

---

[1]) Zum Teil schon mitgeteilt in Chem. Weekbl. **6**, 136 (1909) und Verslagen Koninkl. Acad. Amsterdam 1912, 933.

[2]) Journ. Phys. Chem. **4**, 637 (1900).

Es ist in dieser Figur:

ab die Löslichkeitskurve des $MnSO_4 . 7 H_2O$,
bc „ „ „ $MnSO_4 . 5 H_2O$,
cd „ „ „ $MnSO_4 . H_2O$.

Die in dem ternären System eintretenden Gleichgewichte werden durch die innerhalb des Prismas liegenden Sättigungsflächen, deren Schnittkurven und Schnittpunkte dargestellt.

$abuku'e$ ist die Sättigungsfläche des $MnSO_4 . 7 H_2O$,
$efv'u'$ und $bcvu$ ist die Sättigungsfläche des $MnSO_4 . 5 H_2O$,
$fgmdcvK_1v'$ ist die Sättigungsfläche des $MnSO_4 . H_2O$,
$KuvK_1u'v'$ ist die Binodalfläche.

Um den Überblick zu erleichtern, sind die Sättigungsflächen der Salze mit den Ziffern 7, 5, 1 und 0 und die Binodalfläche mit dem Buchstaben B bezeichnet. Zur Abkürzung wollen wir die Salze im folgenden mit Mn_7, Mn_5, Mn_1 und Mn_0 bezeichnen.

Die Sättigungsfläche des M_5 besteht aus zwei voneinander getrennten Teilen; der linke ($bcvu$) stellt die wasserreichen, der rechte ($efv'u'$) die alkoholreichen an festem Mn_5 gesättigten Lösungen dar.

Man denke sich auf der Binodalfläche B die kritische Kurve KK_1 gezeichnet; diese Kurve teilt die Binodalfläche in zwei Stücke. Mit jeder Lösung L_1 des einen Stücks kann eine bestimmte Lösung L_2 des andern Stücks im Gleichgewicht sein. Die Binodalfläche stellt also die Zweischichtensysteme $L_1 + L_2$ dar.

Die Schnittkurven der Sättigungsflächen fester Salze bilden die Sättigungskurven zweier Salze, oder, mit andern Worten, sie stellen die Lösungen dar, welche bei einer Reihe von Temperaturen an zwei Salzen gesättigt sind. Man findet in Fig. 1:

eu' und ub, die Sättigungskurve von $Mn_7 + Mn_5$,
fv' „ vc, „ „ „ $Mn_5 + Mn_1$,
gm, „ „ „ $Mn_1 + Mn_0$.

Wir kommen unten noch auf diese Kurven zurück.

Jede Sättigungsfläche eines Stoffs X schneidet die Binodalfläche in einem zusammengehörigen Kurvenpaar. Die Punkte dieser Kurven stellen gegenseitig und an festem X gesättigte Flüssigkeitspaare oder, mit andern Worten, die Flüssigkeiten des Gleichgewichts $L_1 + L_2 + X$ dar. Wir wollen diese Kurven die „Schichtungskurve des Stoffs X“ nennen.

Da, wie aus Fig. 1 ersichtlich, die Binodalfläche jede der Sättigungs-

flächen von Mn_7, Mn_5 und Mn_1 in zwei Kurven schneidet, so ergibt sich, dass in diesem System drei Schichtungskurven auftreten.

Ku und Ku' sind die Schichtungskurve von Mn_7,
uv „ $u'v'$ „ „ „ „ Mn_5,
vK_1 „ $v'K_1$ „ „ „ „ Mn_1.

Zwischen den Temperaturen T_K und $T_u = T_{u'}$ tritt also bei jeder Temperatur ein gegenseitig und an festem Mn_7 gesättigtes Flüssigkeitspaar, also das Gleichgewicht $L_1 + L_2 + Mn_7$ auf. Bei jeder Temperatur zwischen $T_{u|} = T_{u'}$ und $T_v = T_{v'}$ findet man ein gegenseitig und an festem Mn_5 gesättigtes Flüssigkeitspaar, also das Gleichgewicht $L_1 + L_2 + Mn_5$; bei jeder Temperatur zwischen $T_v = T_{v'}$ und T_{K_1} findet man ein gegenseitig und an festem Mn_1 gesättigtes Flüssigkeitspaar, also das Gleichgewicht $L_1 + L_2 + Mn_1$.

Jeder der Punkte u und u' ist der Schnittpunkt der Binodalfläche mit den Sättigungsflächen von Mn_7 und Mn_5; diese Punkte stellen somit das bei der Temperatur $T_{u|} = T_{u'}$ an festem $Mn_7 + Mn_5$ gesättigte Flüssigkeitspaar $L_{u|} + L_{u'}$ oder, mit andern Worten, das System:

$$Mn_7 + Mn_5 + L_u + L_{u'}$$

dar. Das gleiche gilt für die Punkte v und v', welche bei $T_v = T_{v'}$ die beiden Lösungen des Gleichgewichts:

$$Mn_5 + Mn_1 + L_v + L_{v'}$$

angeben.

Aus der Zusammensetzung der Lösungen $L_{u|}$ und $L_{u'}$ ergibt sich, dass bei $T_u = T_{u'}$ die Reaktion:

$$Mn_7 + Lu_{u'} \rightleftarrows Mn_5 + L_u$$

$$\begin{array}{l|l} Mn_7 + Mn_5 + L_{u'} & Mn_7 + Mn_5 + L_{u|} \\ Mn_7 + L_{u|} + L_{u'} & Mn_5 + L_u + L_{u'} \end{array}$$

eintritt.

Aus dieser Reaktion folgt, dass von $T_{u|} = T_{u'}$ aus eine Sättigungskurve von $Mn_7 + Mn_5$ nach höhern und eine nach niedrigern Temperaturen geht; die erste ist in Fig. 1 durch die Kurve ub, die zweite durch die Kurve $u'e$ wiedergegeben.

Die Sättigungskurve des $Mn_7 + Mn_5$ besteht (experimentell) also aus zwei Stücken; da $T_u = T_{u'}$, so durchläuft der Komplex $Mn_7 + Mn_5 + L$ eine ununterbrochene Temperaturreihe; die Lösung erleidet bei $T_u = T_{u'}$ jedoch eine sprungweise Lösungsänderung von L_u in $L_{u'}$ oder umgekehrt.

Aus der obigen Reaktion ergibt sich weiter, dass von $T_u = T_{u'}$ aus die eine Schichtungskurve, nämlich $Mn_5 + L_1 + L_2$ nach höhern und die andere, nämlich $Mn_7 + L_1 + L_2$, nach niedrigern Temperaturen geht. Die erste ist in Fig. 1 durch das Kurvenpaar uv und $u'v'$, die zweite durch das Kurvenpaar uK und $u'K$ repräsentiert. Diese letzte Schichtungskurve weist in dem Punkte K einen untern kritischen Punkt auf. Der Punkt K stellt somit eine bei bei $T_K = 5{\cdot}3^0$ an festem Mn_7 gesättigte kritische Lösung dar.

Aus der Zusammensetzung der Lösungen L_v und $L_{v'}$ ergibt sich, dass bei $T_v = T_{v'}$ die Reaktion:

$$Mn_5 + L_{v'} \rightleftarrows Mn_1 + L_v$$

$$\begin{array}{l|l} Mn_5 + Mn_1 + L_{v'} & Mn_5 + Mn_1 + L_v \\ Mn_5 + L_v + L_{v'} & Mn_1 + L_v + L_{v'} \end{array}$$

eintritt.

Von $T_v = T_{v'}$ aus wendet sich also die eine Sättigungskurve von $Mn_5 + Mn_1$ (Kurve vc) nach höhern und die andere (Kurve $v'f$) nach niedrigern Temperaturen. Da $T_v = T_{v'}$, so durchläuft der Komplex $Mn_5 + Mn_1 + L$ eine ununterbrochene Temperaturreihe; bei $T_v = T_{v'}$ tritt jedoch eine sprungweise Lösungsänderung von L_v in $L_{v'}$ oder umgekehrt ein.

Weiter ergibt sich, dass die Schichtungskurve $Mn_5 + L_1 + L_2$ von $T_v = T_{v'}$ aus nach niedrigern Temperaturen geht; sie ist in Fig. 1 durch das Kurvenpaar uv und $u'v'$ dargestellt. Die Schichtungskurve $Mn_1 + L_1 + L_2$ geht von $T_v = T_{v'}$ nach höhern Temperaturen und ist in der Figur durch das Kurvenpaar vK_1 und $v'K_1$ dargestellt. Diese Schichtungskurve weist einen obern kritischen Punkt K_1 auf; dieser Punkt stellt eine bei $T_{K_1} = 43{\cdot}5^0$ an festem Mn_1 gesättigte kritische Lösung dar.

Es kann also zwischen T_K und $T_u = T_{u'}$ Entmischung in Gegenwart von Mn_7, zwischen $T_u = T_{u'}$ und $T_v = T_{v'}$ in Gegenwart von Mn_5 und zwischen $T_v = T_{v'}$ und T_K Entmischung in Gegenwart von Mn_1 eintreten. Dass zwischen diesen Temperaturen auch Entmischung bei Abwesenheit fester Stoffe eintreten kann, ist ohne weiteres wohl klar.

Entmischung kann also nur oberhalb $T_K = 5{\cdot}3^0$ und unterhalb $T_{K_1} = 43{\cdot}5^0$ eintreten; unterhalb T_K und oberhalb T_{K_1} ist Entmischung, wenigstens in stabilem Zustande, unmöglich.

Wir haben in diesem System also ein Beispiel, dass nicht allein eine untere, sondern dass auch eine obere kritische Temperatur auftritt.

2. Die Projektionen der Schichtungskurve.

Die Schichtungskurve $KuvK_1v'u'$ ist räumlich darzustellen (Fig. 1), wenn man bei einer Reihe von Temperaturen die Zusammensetzungen der gegenseitig und an festem Stoff gesättigten Flüssigkeitspaare kennt.

Man kann diese Kurve jedoch auch in verschiedenen Weisen auf die Seitenebene der räumlichen Darstellung projizieren[1]) und also eine Zeichnung in einer Ebene erhalten.

Projiziert man die Schichtungskurve auf das Komponentendreieck, dann erhält man eine geschlossene Kurve, welche eine eigentümliche Form aufweist[2]). Mit Hilfe der Tabelle 1 ist diese Kurve leicht zu zeichnen.

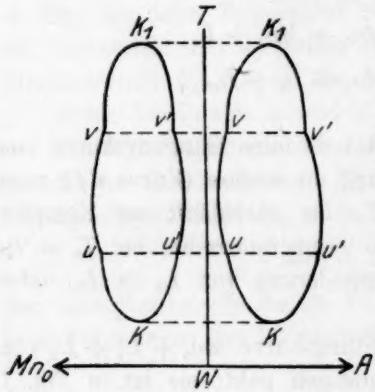


Fig. 2.

Wir wollen hier nur die Projektion in Betracht ziehen, welche man erhält, wenn man die Schichtungskurve der Linie $MnSO_4$-W des Komponentendreiecks parallel auf die Ebene W-A-T und der Linie AW parallel auf die Ebene $MnSO_4$-W-T des Prismas (Fig. 1) projiziert.

In Fig. 2 ist diese Projektion schematisch dargestellt und mit den nämlichen Buchstaben wie in Fig. 1 bezeichnet. Um diese Projektion zu zeichnen, hat man auf der Achse WT nur die Temperatur, auf Achse WA von W aus nur den Alkoholgehalt und auf Achse WMn_0 von W aus nur der Mangansulfatgehalt der Lösungen einzutragen. Die Zusammensetzung dieser Lösungen findet man in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Zusammensetzungen der an festem Salz gesättigten konjugierten Flüssigkeiten.

Temp.	Alkoholische Schicht		Wasserreiche Schicht		Fester Stoff
	% Alkohol	% $MnSO_4$	% Alkohol	% $MnSO_4$	
10°	37·06	5·44	13·78	25·25	$MnSO_4.5H_2O$
15	44·56	2·79	9·25	29·79	„
17·6	47·11	2·22	8·53	30·88	„
21	53·55	1·10	6·10	35·05	„
25	53·09	1·23	6·81	33·72	„

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von Bakhuis Roozeboom. 3. Heft. 1. Teil. S. 57.

[2]) Man vgl. Verslagen Koningl. Acad. Amsterdam, loc. cit.

Temp.	Alkoholische Schicht % Alkohol	% $MnSO_4$	Wasserreiche Schicht % Alkohol	% $MnSO_4$	Fester Stoff
30°	45·20	2·49	8·69	30·15	$MnSO_4 . H_2O$
31	43·90	2·74	8·47	30·10	„
35	41·71	3·44	9·24	28·61	„
37	38·26	4·84	11·03	26·47	„
41	34·01	5·86	11·93	24·97	„
42	32·37	6·89	13·57	23·09	„
43	31·42	8·51	14·33	22·01	„

3. Die Isothermen.

Legt man in Fig. 1 Ebenen senkrecht auf die Temperaturachse, dann bilden ihre Schnittlinien mit der räumlichen Darstellung die Isothermen. Die Kurven dm und ml stellen eine Isotherme oberhalb T_{K_1}, die Kurven ae, ef, fg und gh eine Isotherme unterhalb T_K dar. Die punktierten Kurven repräsentieren Isothermen, welche zwischen T_K und T_{K_1} gelegen sind. Die Isotherme von 50°, welche also einer Temperatur oberhalb T_{K_1} entspricht, ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Die Kurven dm und ml entsprechen den nämlichen Kurven der Fig. 1; Kurve dm ist also die Sättigungskurve des Mn_1, Kurve ml die des anhydrischen Salzes Mn_0. Der Punkt m repräsentiert die an $Mn_1 + Mn_0$ gesättigte Lösung.

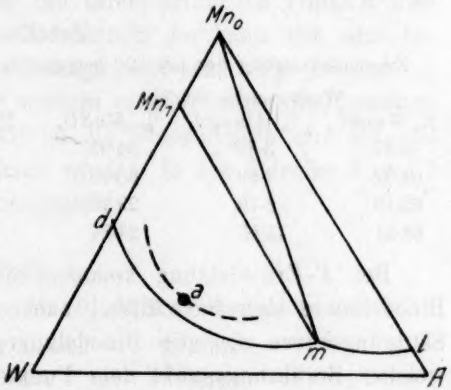


Fig. 3.

Die beiden Sättigungskurven dm und lm müssen in der Nähe ihres Schnittpunkts m eine solche Lage aufweisen, dass ihre metastabilen Fortsetzungen beide entweder innerhalb oder ausserhalb des Dreiphasendreiecks $Mn_0 Mn_1$ liegen[1]).

Die punktierte Kurve der Fig. 3 ist die Binodalkurve mit ihrem kritischen Punkte a; da diese jedoch innerhalb des übersättigten Teils der Isotherme liegt, so stellen ihre Punkte nur metastabile, gegenseitig gesättigte Flüssigkeitspaare dar. Wenn der metastabile Zustand aufgehoben wird, dann scheidet sich festes Salz aus, und bildet sich eine an Mn_1 gesättigte Lösung der Kurve dm.

[1]) F. A. H. Schreinemakers: Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. Bakhuis Roozeboom. 3. Heft, 1. Teil, S. 73 und 264.

Diese metastabilen, gegenseitig gesättigten Flüssigkeitspaare sind in folgender Weise gewöhnlich leicht zu erhalten. Setzt man nämlich bei 50° einer Mangansulfatlösung unter kräftigem Schütteln Alkohol hinzu, dann bilden sich gewöhnlich zwei flüssige Schichten, ohne dass sich noch festes Salz ausscheidet, und hat man genügend Zeit, um die Schichten im Gleichgewicht zu schütteln.

Experimentell ist ein Teil der metastabilen Binodalkurve und der Sättigungskurve dm bestimmt worden. In den Tabellen 2 und 3 findet man diese Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der bei 50° an $MnSO_4 . H_2O$ gesättigten Lösungen.

% Wasser	% Alkohol	% $MnSO_4$
63·74	0	36·26
65·21	6·67	28·12
65·23	16·02	18·75
64·83	22·63	12·54
59·41	36·47	4·12

Da der Wassergehalt der Lösung bei steigendem Alkoholgehalt erst zu- und danach wieder abnimmt, so muss man in Fig. 3 an die Sättigungskurve dm eine der Seite AMn_0 parallele Tangente legen können.

Tabelle 3.

Zusammensetzung der bei 50° gegenseitig gesättigten metastabilen Lösungen.

Wasserreiche Schicht			Alkoholreiche Schicht		
% Wasser	% Alkohol	% $MnSO_4$	% Wasser	% Alkohol	% $MnSO_4$
59·37	5·68	34·95	45 39	53·64	0·97
61·32	7·69	30·99	51·98	45·83	2·19
62·10	8·70	29·20	54·96	41·93	3·11
63·31	11·85	24·84	58· 0	35·15	5·95

Bei T-Erniedrigung kommen die Sättigungskurve dm und die Binodalkurve sich fortwährend näher. Bei $T_{K_1} = 43·5°$ berührt die Sättigungskurve dm die Binodalkurve in ihrem kritischen Punkt a, welcher Berührungspunkt dem Punkte K_1 der Fig. 1 entspricht. Es bildet sich also, wie auch schon oben erörtert, bei 43·5° eine an $MnSO_4 . H_2O$ gesättigte kritische Lösung.

Aus der Lage und der Form der Binodalkurve und der Kurve dm in Fig. 3 ergibt sich, dass diese beiden Kurven, wenn sie sich berühren, in der Nähe des Berührungspunkts wohl in gleicher Richtung gekrümmt sein werden. Dies muss denn auch der Fall sein. Man kann nämlich beweisen[1]):

[1]) D. J. Korteweg und F. A. H. Schreinemakers, Verslagen Koninkl. Acad. Amsterdam 1911, 476.

„Wenn eine Sättigungskurve eine Binodalkurve in ihrem kritischen Punkt berührt, dann müssen in der Nähe dieses Schnittpunkts beide Kurven in gleicher Richtung gekrümmt sein."

Unterhalb $T_{K_1} = 43{\cdot}5°$ müssen die Isothermen eine Form aufweisen wie die in der Nähe des Punkts K_1 (Fig. 1) gezeichnete punktierte Kurve. Bei 35° ist eine solche Isotherme bestimmt worden; diese ist in Fig. 4 schematisch dargestellt.

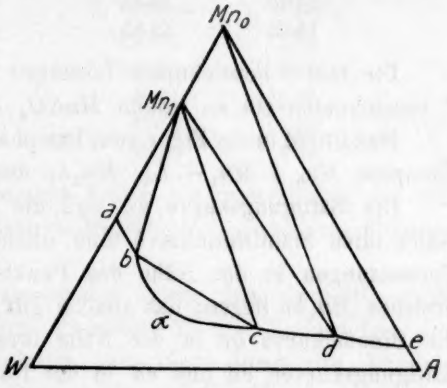


Fig. 4.

Die Sättigungskurve des $MnSO_4 . H_2O$ besteht jetzt aus den zwei (experimentell) voneinander getrennten Teilen ab und cd; die Kurve de ist die Sättigungskurve des anhydrischen $MnSO_4$. Der Punkt d stellt die an $Mn_1 + Mn_0$ gesättigte Lösung dar.

Der stabile Teil der Binodalkurve ist durch die Kurve bac mit ihrem kritischen Punkt a wiedergegeben; mit jeder Lösung des Kurventeils ba kann also eine bestimmte Lösung des Teils ca im Gleichgewicht sein. Die Lösungen b und c sind nicht allein gegenseitig, sondern auch an festem Mn_1 gesättigt.

Von dieser Isotherme von 35° ist die Binodalkurve und ein Teil der Sättigungskurve des Mn_1 bestimmt worden. In den Tabellen 4 und 5 sind diese Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 4.

Zusammensetzung der bei 35° an $MnSO_4 . H_2O$ gesättigten Lösungen.

% Wasser	% Alkohol	% $MnSO_4$
61·4	0	38·6
62·13	5·50	32·37
62·06	6·46	31·48
62·01	7·48	30·51
* 62·15	9·24	28·61
* 54·85	41·71	3·44
50·69	47·73	1·58
50·16	48·27	1·57

Die mit * bezeichneten Lösungen bilden ein gegenseitig gesättigtes Flüssigkeitspaar.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der bei 35° gegenseitig gesättigten Lösungen.

Wasserreiche Schicht		Alkoholreiche Schicht	
% Alkohol	% $MnSO_4$	% Alkohol	% $MnSO_4$
†8·38	29·52	†42·38	3·07
*9·24	28·61	*41·71	3·44
10·75	26·33	36·89	5·19
15·09	21·85	30·06	9·03

Die mit † bezeichneten Lösungen bilden ein metastabiles, die mit * bezeichneten ein an festem $MnSO_4 . H_2O$ gesättigtes Flüssigkeitspaar.

Man findet in der Figur zwei Dreiphasendreiecke, $Mn_0 Mn_1 d$ stellt den Komplex $Mn_0 + Mn_1 + L_d$, $Mn_1 bc$ den Komplex $Mn_1 + L_b + L_c$ dar.

Die Sättigungskurve ab und die Binodalkurve cb haben in der Nähe ihres Schnittpunkts b eine solche Lage, dass ihre metastabilen Fortsetzungen in der Nähe des Punkts b ausserhalb des Dreiphasendreiecks $Mn_1 bc$ liegen; das gleiche gilt für die Sättigungskurve dc und die Binodalkurve bc in der Nähe ihres Schnittpunkts c und für die Sättigungskurven cd und ed in der Nähe ihres Schnittpunkts d. Dies ist nämlich in Übereinstimmung mit dem Satz[1]):

„Wenn zwei Gleichgewichtskurven bei konstantem Druck und konstanter Temperatur sich durchschneiden, dann weisen diese in der Nähe ihres Schnittpunkts eine solche Lage auf, dass ihre metastabilen Fortsetzungen entweder beide innerhalb oder beide ausserhalb des entsprechenden Dreiphasendreiecks liegen."

Die Isotherme von 30° kann schematisch ebenfalls durch die Fig. 4 wiedergegeben werden; die Binodalkurve und ein Teil der Sättigungskurve des Mn_1 sind experimentell bestimmt worden. In den Tabellen 6 und 7 sind diese Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 6.

Zusammensetzung der bei 30° an $MnSO_4 . H_2O$ gesättigten Lösungen.

% Wasser	% Alkohol	% $MnSO_4$
61·4	0	38·6
61·43	2·26	36·31
61·25	5·09	33·66
60·78	5·96	33·26
*61·16	8·69	30·15
*52·31	45·20	2·49
44·83	54·19	0·98
30·95	68·97	0·08
9·19	90·80	0·01

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. Bakhuis Roozeboom. Drittes Heft. Zweiter Teil, der bald erscheinen wird.

Die mit * bezeichneten Lösungen sind nicht allein an festem $MnSO_4 . H_2O$, sondern auch gegenseitig gesättigt.

Tabelle 7.

Zusammensetzungen der bei 30° gegenseitig gesättigten Lösungen.

Wasserreiche Schicht		Alkoholreiche Schicht	
% Alkohol	% $MnSO_4$	% Alkohol	% $MnSO_4$
†7·60	32·40	†50·97	1·74
*8·69	30·15	*45·20	2·49
10·46	27·58	40·71	3·93
11·86	25·75	37·54	5·20
16·18	20·86	29·89	9·64

Die mit † bezeichneten Lösungen bilden ein metastabiles, die mit * bezeichneten Lösungen ein an festem $MnSO_4 . H_2O$ gesättigtes Flüssigkeitspaar.

Unterhalb T_c (Fig. 1) tritt ausser den Salzen Mn_1 und Mn_0 auch noch das Mn_5 als feste Phase auf. Zwischen T_c und T_b bestehen die Isothermen, wie aus Fig. 1 ersichtlich, aus einer durch die Binodalkurve in zwei Teilen zerlegten Sättigungskurve des Mn_5 und aus den Sättigungskurven von Mn_1 und Mn_0. Bei 25° ist von solcher Isotherme die Binodalkurve, die Sättigungskurve des Mn_5 und ein Punkt der Sättigungskurve des Mn_1 bestimmt worden. In den Tabellen 8 und 9 sind diese Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 8.

Zusammensetzungen der bei 25° an festem Stoff gesättigten Lösungen.

% Wasser	% Alkohol	% $MnSO_4$	Fester Stoff
60·7	0	39·3	$MnSO_4 . 5H_2O$
*59·47	6·81	33·72	„
*45·68	53·09	1·23	„
42·05	57·39	0·56	„
23·30	76·70	0·0	$MnSO_4 . H_2O$

Die mit * bezeichneten Lösungen bilden ein gegenseitig gesättigtes Flüssigkeitspaar.

Tabelle 9.

Zusammensetzung der bei 25° gegenseitig gesättigten Lösungen.

Wasserreiche Schicht		Alkoholreiche Schicht	
% Alkohol	% $MnSO_4$	% Alkohol	% $MnSO_4$
*6·81	33·72	*53·09	1·23
8·48	31·51	49·76	1·83
15·02	22·61	32·75	8·01

Die mit * bezeichneten Lösungen sind nicht allein gegenseitig, sondern auch an festem $MnSO_4 . 5H_2O$ gesättigt.

Unterhalb T_b (Fig. 1) tritt als neue feste Phase das Mn_7 auf; zwischen T_u und T_K wird die Sättigungskurve des Mn_7 durch die Binodalkurve in zwei Stücke zerlegt, so dass ein gegenseitig und an festem Mn_7 gesättigtes Flüssigkeitspaar besteht. Unterhalb T_K verschwindet die Binodalkurve aus dem stabilen Isothermenteil, und bestehen die Isothermen nur noch aus den Sättigungskurven des Mn_7, Mn_5, Mn_1 und Mn_0. Eine solche Isotherme ist in Fig. 1 schematisch durch die Kurven ae, ef, fg und gh wiedergegeben.

Unterhalb 0° fügt sich als neue feste Phase noch Eis dazu; da die dann eintretenden Gleichgewichte experimentell nicht untersucht sind, so wollen wir diese nicht in Betracht ziehen.

Leiden, Anorg. Chem. Lab. der Universität.

Druckregulatoren für ebullioskopische Versuche.

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 1. 12.)

Bei ebullioskopischen Bestimmungen hat man, was bei kryoskopischen nicht nötig ist, stets zu berücksichtigen, dass Änderung des Atmosphärendrucks die Resultate nachteilig beeinflussen kann. Eine gewisse Ängstlichkeit vor den erwarteten Fehlern ist einer schnellen Einführung der Siedemethode nicht wenig hinderlich gewesen. Bei Substanzen, die nicht zu langsam löslich sind und Erhöhungen von 0·2° und darüber geben, erscheinen die Fehler aus atmosphärischen Druckänderungen wenig bedenklich. Jede Einzelbestimmung erfordert nach erfolgter Lösung nur 3 bis 5 Minuten, eine Serie von 3 bis 4 Bestimmungen also nicht über 20 Minuten. Berechnet man für jede Substanzmenge den Molekularwert für sich, so lässt sich leicht erkennen, ob eine Bestimmung fehlerhaft ist, weil sie dann aus der Reihe herausfällt.

Um solche Fehler von vornherein tunlichst auszuschliessen, habe ich schon bei meinen ersten Siedeversuchen[1]) mit einem Kontrollapparat gearbeitet, mich dann aber, als ich sah, dass die Gefahr auch von mir überschätzt worden war, gewöhnlich damit begnügt, die Versuche bei beständigerm Wetter auszuführen, besonders vormittags, wo auch der Gasdruck am konstantesten zu sein pflegt. Wie ich später[2]) noch besonders betont habe, wurden gleichwohl die atmosphärischen Verhältnisse mittels empfindlicher Quecksilber- oder Aneroidbarometer kontrolliert und die Versuche verworfen, bei welchen die Druckschwankungen Fehler über 5% erwarten liessen. Ein selbstregistrierendes Aneroid diente zur ständigen eventuell auch nachträglichen Kontrolle der atmosphärischen Druckverhältnisse. Gelegentlich wurden auch die für thermometrische

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 443 (1890).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 675 (1894).

Höhenmessung, bzw. Thermometereichung gebräuchlichen Apparate zur Druckkontrolle herangezogen.

Handelt es sich um langsam lösliche Substanzen, welche zudem geringe Erhöhungen liefern, so können die Druckschwankungen zu stark fehlerhaften Werten führen. Wie ich kürzlich[1]) gezeigt habe, lassen sich dieselben durch Siedepunktsbestimmungen in Kontrollapparaten mit grosser Sicherheit eliminieren. Fehler aus Druckänderungen können aber auch durch einen Druckregulator ausgeschlossen werden.

Derartige Vorrichtungen, Manostaten, sind bereits von A. Smits[2]) und K. Drucker[3]) beschrieben worden. Dieselben benutzten zur Druckregulierung ein U-förmiges Quecksilbermanometer, dessen Quecksilber bei Änderung des Niveaus einen elektrischen Kontakt schliesst, bzw. öffnet, bis auf geeignete Weise der Anfangsdruck wieder hergestellt ist.

Quecksilber ist als Niveauflüssigkeit wegen seines elektrischen Leitvermögens besonders geeignet, gibt aber wegen seines hohen spezifischen Gewichts nur relativ kleine Niveaudifferenzen. Gegen die Anwendung eines Quecksilbermanometers spricht auch die grosse Masse darin vorhandenen Metalls mit entsprechend grossem Beharrungsvermögen, das periodische Schwanken der Niveaus bei raschen Druckänderungen, die Deformierungen des Meniskus bei Erschütterungen u. a. m.

Um für ebullioskopische Bestimmungen die wünschenswerte grösstmögliche Empfindlichkeit und Sicherheit des Manostaten zu erreichen, wurde das Quecksilber als Niveauflüssigkeit durch spezifisch leichtere Flüssigkeiten, wie Wasser usw., ersetzt.

I. Manostat zum Ausschluss atmosphärischer Druckschwankungen.

Nach Versuchen mit Walter Weber.

In Fig. 1 ist ein Manostat dargestellt, welcher den im Anfang des Versuchs herrschenden Atmosphärendruck während des Versuchs konstant erhält, gleichviel ob nachher äusserer Über- oder Unterdruck eintritt. In A, R ist der Regulator wiedergegeben, in welchem ein konstant zu haltendes Luftvolumen A von der Atmosphäre abgeschlossen werden kann. Das als Sperrflüssigkeit dienende, 5 % Glycerin enthaltende Wasser steht bei Öffnung des Hahns H unter Atmosphärendruck, also in beiden Schenkeln gleich hoch. Die hohlen Glasschwimmerchen besorgen den elektrischen Kontakt bei Niveauänderungen. Am Boden derselben befindet sich je ein Tropfen Quecksilber, in das von unten eingeschmolzene

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 734 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 39 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 612 (1910).

Platindrähte ragen. Diese tauchen anderseits in Quecksilberröhrchen, in deren untern Teilen Platindrähte eingeschmolzen und so befestigt sind, dass sie nicht abbrechen können. Für die Zuleitung sind Kupferdrähte angelötet.

Wird nun A durch Verschluss des Hahns H von der Aussenluft abgesperrt, sind weiterhin die mit T, T_1 verbundenen Platinkontaktspitzen bis nahe an die Oberfläche des Quecksilbers der Schwimmer gebracht, und ist das Luftvolumen in R mit demjenigen des Siedeapparats verbunden, so wird jede Druckänderung im Apparat Niveauänderungen in R und A veranlassen. Steigt der Druck im Apparat, so hebt sich das Schwimmerchen in A, und der Quecksilberkontakt wird geschlossen. Der Strom eines Trockenelements oder Akkumulators von 1·0 bis 2 Volt erregt ein Relais, und dieses schliesst einen Strom von 8 bis 10 Volt, welcher zur Solenoidspule J führt. Diese aber hebt das mit Kork und Eisenring umgebene Röhrchen S aus dem Quecksilber (vgl. Fig. 4), worin es bis dahin tauchte (vgl. Fig. 2), und stellt dadurch eine Kommunikation des Gasraums von R mit dem unter S befindlichen eng ausgezogenen Glasröhren und weiterhin mit dem Luftraum der Flasche F und der Saugpumpe her. Sofort senkt sich das Schwimmerchen in A, der Kontakt wird gelöst, und die Saugluft abgestellt. Stellt sich umgekehrt im Apparat Unterdruck ein, hat z. B. die Pumpe etwas zuviel abgesogen, so steigt das Schwimmerchen in R, und der Kontaktschluss

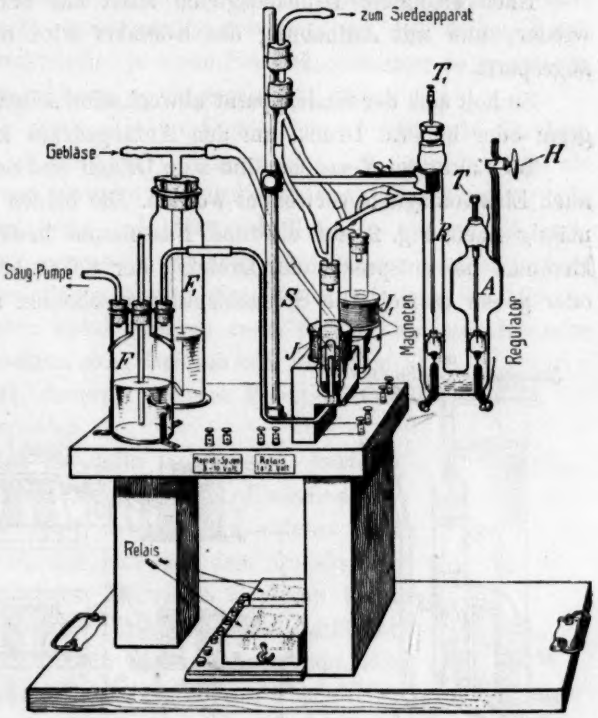


Fig. 1. Manostat I für Versuche bei Atmosphärendruck. 1/8 wirkl. Grösse.

erregt durch Vermittlung eines zweiten Relais die Drahtspule J_1, welche den Luftraum R in analoger Weise mit F_1 und dem Gebläse in Verbindung bringt.

Nach erfolgtem Druckausgleich sinkt das Schwimmerchen in R wieder, und mit Aufhebung des Kontakts wird die Druckluft wieder abgesperrt.

So holt sich der Siedeapparat abwechselnd selbsttätig Luft von geringerm oder höherm Druck, um den Anfangsdruck konstant zu erhalten.

Im Laufe der Versuche sind zum Öffnen und Schliessen der Ventile auch Elektromagnete verwendet worden. Die beiden Pole werden zweckmässig nach Fig. 2 auf eisernen Fussplatten beweglich montiert und klemmen bei entsprechender Drehung der Schraube R das Rohr V fest oder geben es frei. Die Solenoidspulen erscheinen aber einfacher.

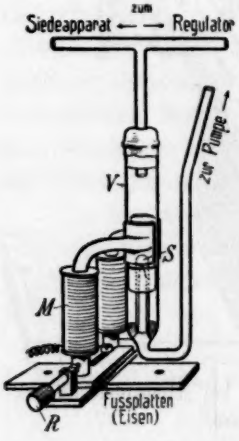


Fig. 2. Elektromagnet mit Ventil.
1/5 wirkl. Grösse.

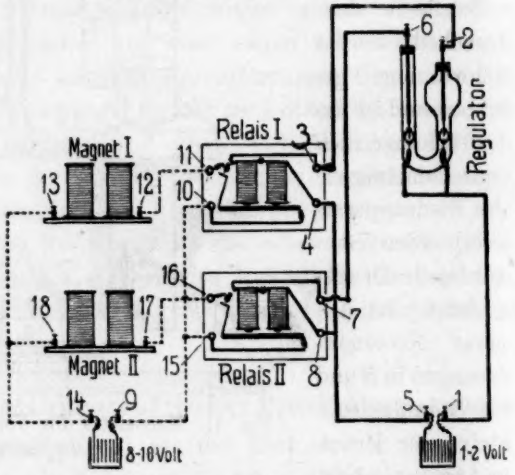


Fig. 3. Schaltschema zu Manostat I. Stromkreise:
Relais I: 1—5. Magnet I: 9—14.
„ II: 1, 6—8, 5. „ II: 9, 15—18, 14.
Kondensator (Relais I): 3, 4.
„ („ II): 7, 8.

In obigen Figuren sind die Leitungsdrähte fortgelassen, in Fig. 3 ist das Schaltschema der grössern Deutlichkeit halber besonders wiedergegeben.

Für die Praxis sei noch das Folgende bemerkt:

Der prompte Druckausgleich hängt von dem sichern Funktionieren des Kontakts und von dem prompten Arbeiten der Ventile ab[1]). Sind

[1]) Später soll versucht werden, die Magnete, bzw. Eisenringe aus Elektrolyteisen darzustellen, welches den Magnetismus am schnellsten annimmt und wieder abgibt.

die darunter endigenden Rohre fein ausgezogen, so bewegt sich nur von Zeit zu Zeit eins der Ventile.

Der Öffnungsfunke am Quecksilberkontakt ist schon durch Zwischenschalten von Relais mit Strom von nur 1—2 Volt stark abgeschwächt, es hat sich aber doch als notwendig erwiesen, mit den beiden Relais zum Schutz der Kontaktstellen je einen Plattenkondensator zu verbinden, welcher in dem Schaltschema nicht gezeichnet ist.

Die Herstellung eines solchen findet sich in Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen[1]), beschrieben. Er besteht aus abwechselnden Lagen von Stanniol und Isoliermaterial. Als solches wurde, statt des empfohlenen heiss (bei 140°) paraffinierten Papiers, Billroth-Battist der Apotheken verwendet, welcher sehr biegsam und haltbar ist. Die Grösse der Stanniollagen betrug 20×30 cm, die Zahl ca. 100.

An den käuflichen Relais werden meist die vorhandenen Kontakte durch bessere zu ersetzen sein. Bei solchen Vorsichtsmassregeln gelang es, dauernd sicheres Funktionieren des Regulators zu erzielen.

Bei den Ventilen ist dafür zu sorgen, dass sie locker gehen und keine Neigung zum Klemmen besitzen. Wie Fig. 4 zeigt, besteht ein solches aus einem Glashütchen *S*, das hier aus dem Quecksilber gehoben ist und am obern Teil einen Korkring trägt. Dieser besitzt zum raschen Druckausgleich Luftlöcher und ist mit einem schwachen Eisenring umgeben. Die Magnete sind so einzustellen, dass eben ein möglichst sicheres Herausheben der Hütchen aus dem Quecksilber erreicht wird, und das Heben sowie Zurückfallen des Hütchens in kürzester Zeit erfolgt.

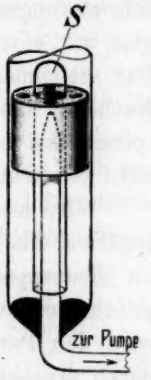


Fig. 4. Ventil $^1/_1$ wirkl. Grösse.

Auch die Glasschwimmerchen müssen sich ganz frei bewegen können. Um ein Ansaugen an die Glaswandung zu verhüten, sind kleine Wärzchen angeschmolzen.

Um die Platinspitzen über der Quecksilberkuppe der Schwimmerchen einzustellen, sind dieselben an Stellschrauben befestigt, die durch Stopfbüchsen mit Gewinde geführt und gegen diese mit Quecksilber abgedichtet werden. Bei Anwendung von Relais und Plattenkondensator wird die Quecksilberoberfläche nur sehr wenig verändert; wenn sich nach längerer Zeit Neigung zum Verschmieren zeigt, ist das Quecksilber zu erneuern.

Um die Schwimmer zu schonen, und eine Überschreitung der

[1]) 3. Aufl. (R. Luther u. K. Drucker.) S. 495. Verlag W. Engelmann, Leipzig.

Gleichgewichtslage derselben zu dämpfen, ist es zweckmässig, zwischen Siedeapparat und Manostat eine Flasche mit Luft von 5 bis 10 Liter Inhalt zu schalten, deren Luftgehalt als Puffervolumen dient.

Um das Luftvolumen A des Regulators von der Aussentemperatur unabhängig zu machen, wird dieser mit einer Mischung von Eis und Wasser umgeben. Dieselbe befindet sich, nach Fig. 6, in einem Batterieglas, das zunächst mit Filz, sodann mit blankem Aluminiumblech umgeben ist; sie wird von Zeit zu Zeit umgerührt.

Ausführung eines Versuchs.

Bei einem Versuch, wo es darauf ankommt, den anfänglichen Atmosphärendruck während der Versuchsdauer konstant zu erhalten, lässt man zunächst den Siedeapparat wie auch das Luftvolumen A mit der Atmosphäre kommunizieren. Um das Gasvolumen A von Temperaturschwankungen unabhängig zu machen, wird dasselbe in ein Batterieglas mit einer Mischung von Wasser und zerkleinertem Eis versenkt. Für gleichmässige Temperatur ist weiterhin durch Umrühren zu sorgen. Nachdem die Temperaturkonstanz eingetreten ist, werden die Platinspitzen fast in Berührung mit den Quecksilberkuppen der Schwimmerchen gebracht, was man aus dem Ansprechen der Ventile ermitteln kann.

Wird nun durch Schliessen des Hahns H und Verschluss des Siedeapparats die Aussenluft abgesperrt, so muss bei jeder Druckänderung im Siedeapparat ein Spiel der Ventile beginnen. Die zum Druckausgleich notwendige Luft von etwas geringerm, bzw. höherm Druck wird den Paraffinöl enthaltenden Flaschen F, F_1 entnommen und dadurch erzeugt, dass man von einem Wasserstrahlgebläse das Saugrohr mit F, das Druckrohr mit F_1 verbindet und durch Regulierung der Sicherheitsröhren dafür sorgt, dass die Druckunterschiede die zu erwartenden Druckschwankungen der Atmosphäre nicht unnötig übersteigen. Etwa 5 cm Paraffinöldruck dürften genügen. Besser verwendet man je eine Saug- und Druckpumpe getrennt.

Beim richtigen Funktionieren stellt sich die Siedetemperatur dauernd auf $\pm 0{\cdot}001^0$ konstant ein. Eine stattgefundene Druckänderung der Atmosphäre wird sich beim Öffnen des Siedeapparats zeigen, um nach dem Wiederverschliessen zu verschwinden.

Zur Sicherung der Versuche ist aber zu empfehlen, den Apparat an allen Teilen gegen Nebenluft mit Plastilina oder Kollodium abzudichten; auf dem Wege vom Siedeapparat zum Manostaten würde ein- oder austretende Luft das Druckgefälle wie das Gleichgewicht stören können. Auch empfiehlt es sich, die Einführung der Substanz ohne

Öffnung des Apparats mittels des in Fig. 5 abgebildeten Hahns[1]) vorzunehmen. Der am Einführungstubus des Siedeapparats mit starkem Gummischlauch befestigte Hahn nimmt in die Höhlung seines Kükens die Substanz auf und lässt dieselbe nach Drehen um 180° in den Apparat gleiten.

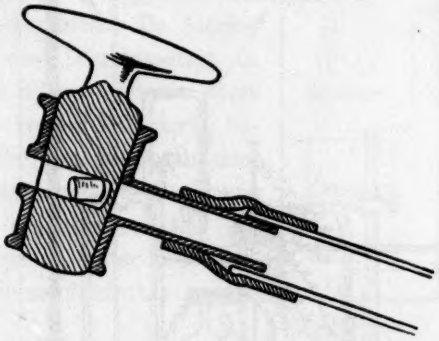


Fig. 5. Hahn zur Einführung der Substanz bei Luftabschluss.
$^1/_2$ wirkl. Grösse.

Anderseits muss sich der Druck im Apparat möglichst frei ausgleichen können, und ist darauf zu achten, dass nicht durch Verstopfen des Chlorcalciumrohrs oder durch zu enge Rohrverbindungen Druckstauungen herbeigeführt werden.

II. Manostat für Unterdrucke[2]).

(Nach Versuchen mit Walter Weber.)

Die günstigen Erfahrungen mit dem beschriebenen Apparat legten nahe, nach demselben Prinzip konstantes Sieden auch bei grössern Unterdrucken herbeizuführen. Fig. 6 gibt den ausprobierten Apparat wieder. Prinzipiell unterscheidet er sich von dem frühern dadurch, dass ausschliesslich, durch eine Saugpumpe, Unterdruck erzeugt und durch reguliertes Zulassen kleiner Mengen atmosphärischer Luft Konstanz erreicht wird.

Der Apparat besteht wieder aus Regulator mit Schwimmer, Relais, Elektromagnet und Kondensator. Dazu kommt ein Barometer *P*. Auf

[1]) Vgl. Beckmann und Fuchs, Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 494 (1895).

[2]) Vgl. die frühern Versuche von E. Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 492 (1895), sowie von K. Drucker, ebenda 74, 612 (1910).

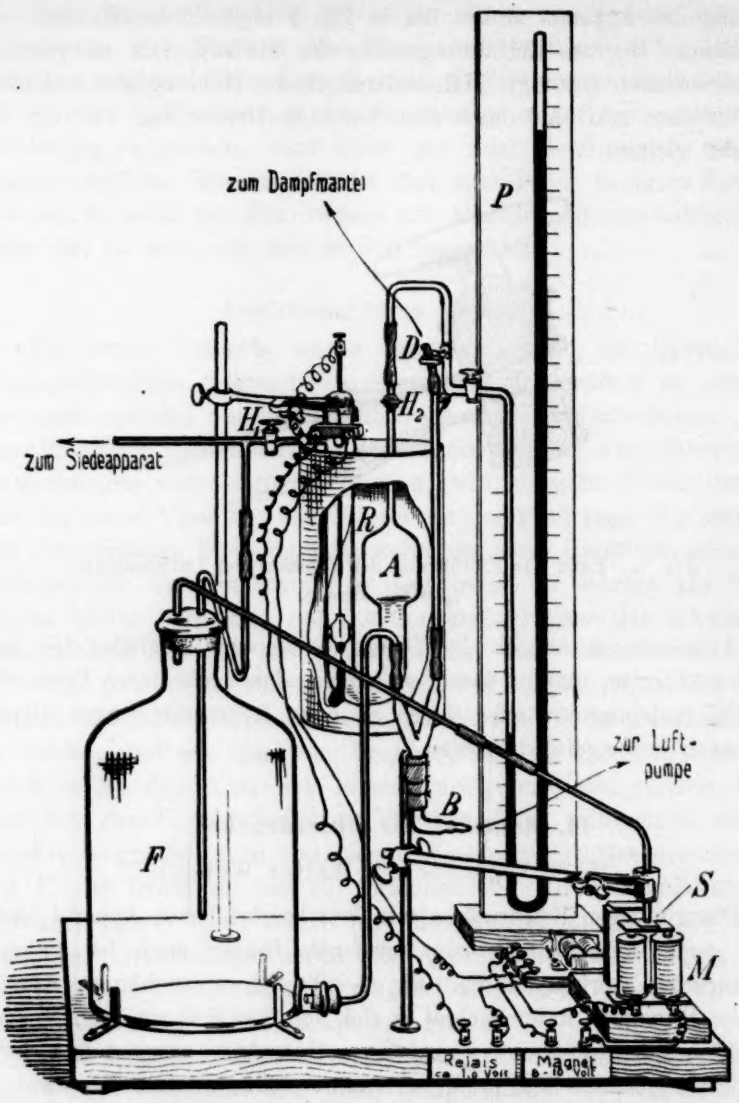


Fig. 6. Manostat für Unterdruck. $^1/_7$ wirkl. Grösse.

dem Wege zum Siedeapparat ist das Puffervolumen *F* zwischengeschaltet, durch Fig. 7 sollen die elektrischen Schaltungen verdeutlicht werden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wird wie folgt ausgeführt.

Den Unterdruck braucht man zunächst nicht genau zu kennen, vielmehr wird das Beckmannsche Thermometer auf die Temperatur

eingestellt, bei der das Lösungsmittel sieden soll. Falls nicht Zersetzung des Lösungsmittels befürchtet wird, bringt man mit eingesetztem Beckmannschen Thermometer und unter Anwendung des Dampfmantels mit gleichem Lösungsmittel bei gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden, um durch den Luftgehalt der Flüssigkeit möglichst viel Siedestellen zu bekommen. Da hierbei das Quecksilber des Thermometers in den obern Teil des Reservegefässes übersteigen muss, ist vorher das darin befindliche Quecksilber am Boden zu sammeln. Nun schliesst man den Siedeapparat luftdicht, da wo er sonst mit der Atmosphäre kommuniziert, unter Zwischenschalten eines Chlorcalciumrohrs an den Manostaten an.

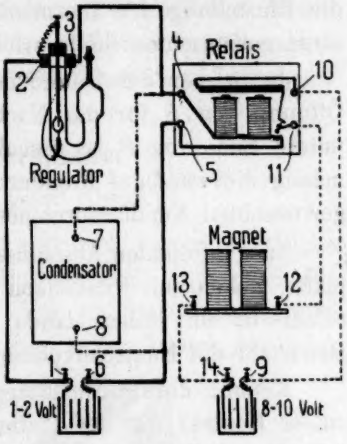


Fig. 7. Schaltschema zu Manostat II. Stromkreise: Relais 1—6. Magnet 9—14. Kondensator 4, 7, 8, 5.

Um die Temperatur des Dampfmantels immer gleich der Temperatur des Siedegefässes zu halten, wird auch dieser, und zwar bei D (Fig. 6) an den Manostaten angeschlossen.

Auf das Abdichten des Apparats nach aussen muss um so mehr Sorgfalt verwendet werden, je grösser der Druckunterschied gegenüber der Atmosphäre ist. Es geschieht mit Marineleim oder bequemer Plastilina unter häufigem Aufpinseln von Kollodium. Darauf wird bei B mit Wasserstrahlpumpe evakuiert, während H_1 noch geschlossen, H_2 dagegen geöffnet ist.

Die Luftverdünnung erstreckt sich also auf das Puffervolumen F, den Siedeapparat, den Dampfmantel, das Barometer P und den Luftraum A; der in R vorhandene Druck gleicht sich durch Übertreten von Luft durch die Sperrflüssigkeit nach A aus. Hat sich das Quecksilber aus dem Reservegefäss fast ganz in die Kapillare des Thermometers zurückgezogen, so wird durch Verschliessen von H_2 das Luftvolumen des Regulators A abgesperrt, und der Regulator durch gleichzeitiges Öffnen von H_1 mit dem Siedeapparat und seinen Anschlussteilen in Verbindung gebracht. Nimmt bei weiterm Evakuieren der Unterdruck auf der Schwimmerseite R des Regulators noch zu, so steigt die Flüssigkeit so lange, bis das Quecksilber des Schwimmers mit der an einem dicken Messingdraht befestigten Platinspitze Kontakt erhält. Dadurch wird sofort das Relais samt Elektromagnet erregt, und durch das Niederziehen

des Ankers das Rohr S, welches bis dahin verschlossen war, zum Nachströmen von Luft freigegeben.

Durch einiges Probieren kann man es leicht dahin bringen, dass die Einstellung der Thermometer in der Mitte der Skala oder an der sonst gewünschten Stelle erfolgt.

Je grösser der Unterdruck genommen wird, desto feiner soll die Öffnung von S für das Nachströmen von Luft gewählt werden; das untere Ende von S ist deshalb auswechselbar. Man verwendet zweckmässig dickwandiges Kapillarrohr, das man am Ende kugelig bis zum gewünschten Kapillardurchmesser zusammenfallen lässt.

Zum luftdichten Abschluss von S dient eine 3 mm dicke Kautschukplatte, welche mit Syndetikon auf den Magnetanker festgekittet ist, der seinerseits im Ruhezustande durch eine starke elastische Feder aus Bandstahl die Kautschukplatte gegen S presst.

Kommt durch Nachdrängen von Luft nach R der Schwimmer ausser Kontakt mit der Platinspitze, so wird S momentan wieder geschlossen. Sollte einmal der Quecksilberkontakt des Schwimmers während des Evakuierens und Ansteigens der Flüssigkeit in R versagen, so muss natürlich der Schwimmer unter Wasser geraten und der Versuch abgebrochen werden. Der Regulator ist aber so eingerichtet, dass dabei Flüssigkeit nicht in die übrigen Apparatenteile gelangt. Durch Niederdrücken des Magnetankers mit der Hand kann übrigens jederzeit Luft zugelassen, und dem Ansteigen der Flüssigkeit entgegengewirkt werden. Aus dem Tempo, in welchem der Magnet arbeitet, erfährt man alsbald, wenn etwas in Unordnung ist. Der Gang sei regelmässig mit Intervallen von einigen Sekunden.

Bei Anwendung von Relais und Kondensator, sowie zeitweiser Erneuerung des Quecksilbertropfens im Schwimmer ist solche Unzuträglichkeit nicht zu befürchten, wenn man nur darauf achtet, dass der Hahn H_1 immer erst geöffnet wird, wenn der Druck im Apparat sich genügend ausgeglichen hat.

Bei der beschriebenen Vorrichtung empfiehlt es sich nicht, im Vakuum unter 55 mm herunterzugehen, weil sonst leicht Siedeverzüge eintreten, die eine konstante Einstellung erschweren.

Die Einführung der Substanz geschieht mittels des früher beschriebenen Hahns bei Luftabschluss, wie denn auch das früher Gesagte sinngemäss bei diesem Apparat Verwendung findet.

Soll der Apparat nur benutzt werden, um wie bei dem vorigen Apparat die Schwankungen des Atmosphärendrucks während eines Siede-

versuchs auszuschalten, so wählt man den Unterdruck klein und das Rohr S entsprechend weit[1]).

In sehr bequemer Weise kann die Vorrichtung auch dazu dienen, die Änderung der Siedetemperatur des Lösungsmittels mit dem Druck festzustellen und aus der Grösse dp/dT nach der Formel von Clausius die Verdampfungswärme und aus dieser die Siedekonstante zu berechnen.

III. Manostat für Überdrucke.

(Nach Versuchen mit Julius v. Bosse.)

Der zuletzt beschriebene Apparat lässt sich nach Versuchen, welche gemeinsam mit Herrn v. Bosse ausgeführt wurden, leicht auch für Sieden bei grössern Überdrucken einrichten. Vor dem Elektromagnet wird nach Fig. 8 ein Pressluftventil angebracht, das in Fig. 9 auch bezüglich seiner innern Einrichtung wiedergegeben ist. Die in der Richtung der Pfeile von einer Stahlbombe aus passierende komprimierte Luft wird durch das Ventil K abgesperrt, solange nicht die Feder zusammengedrückt wird. Sobald aber der Elektromagnet Kontakt erhält, schlägt der Eisenanker auf den Eisenbolzen k, drückt dadurch das Ventil K nieder, und die Pressluft kann am Ventil vorbei durch ein an Stelle des Rohrs S (Fig. 6) tretendes Verbindungsstück nach der Flasche F und von da aus zu den kommunizierenden Teilen des Apparats gelangen. Bei B lässt man aus der feinen Öffnung beständig ein wenig

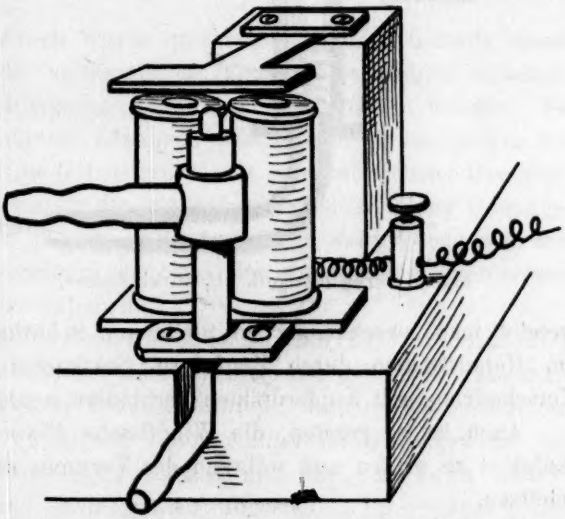


Fig. 8. Elektromagnet mit Pressluftventil. $^1/_2$ wirkl. Grösse.

[1]) Umgekehrt kann man auch den früher beschriebenen Apparat für grössere Unterdrucke benutzen, wenn durch verschieden starkes Evakuieren auf beiden Seiten des Apparats eine Druckdifferenz geschaffen wird, innerhalb deren die Einstellung zu erfolgen hat.

Luft ab, also an derselben Stelle, wo beim Arbeiten mit Unterdruck beständig Luft abgesaugt wird. Steigt der Überdruck über das gewünschte Mass, so wird der Magnet durch den Schwimmer ausser Kontakt gesetzt, der Druck geht zurück, und alsbald schliesst sich das Ventil, bis nach genügendem Rückgang des Drucks das Spiel von neuem beginnt. Die Drucke konnten ohne Schwierigkeit bis ca. 1350 mm gesteigert werden. Natürlich müssen die Verschlüsse des Apparats eine entsprechende Sicherung erfahren. Wie sich ergeben hat, verwendet man zweckmässig an Stelle von Schliffen Gummistopfen, die am Heraustreiben durch Zugfedern, Sektknoten mit Bindfäden oder Verschnürung mit Kupferdrähten verhindert werden.

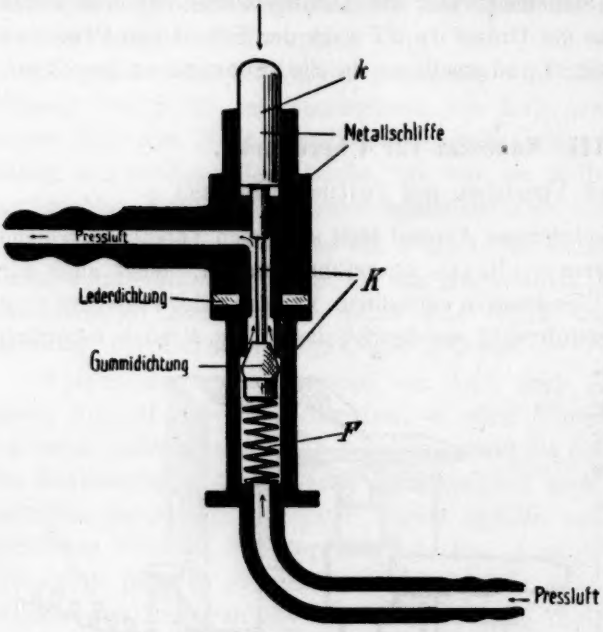


Fig. 9. Pressluftventil. 1/1 wirkl. Grösse.

Auch ist es geraten, die Windflasche *F* vorher auf ihre Druckfestigkeit zu prüfen und während des Versuchs durch Drahtgewebe zu schützen.

Über die bei Variation des Drucks und mit den angegebenen Vorrichtungen gewonnenen Resultate soll zusammenhängend in einer spätern Abhandlung berichtet werden.

Die beschriebenen Apparate können durch Vermittlung des Univ.-Mechanikers G. Hildebrandt, Leipzig, Brüderstr. 34, und von Univ.-Mechaniker a. D. F. Köhler, Leipzig, Windscheidstr. 33, bezogen werden.

Leipzig, 12. Januar 1912.

Über Gefrierpunktsbestimmungen stark verdünnter wässeriger Lösungen.

(Auszug aus der Dissertation.)

Von

Fritz Flügel.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 11.)

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um einerseits einen Beitrag zur Kenntnis der verdünntesten Lösungen zu bringen, andererseits, um die Untersuchungen Jahns[1]) zum Abschluss zu bringen. Es sollten von sehr verdünnten Lösungen einiger starker Elektrolyte bis herab zu 0·001-normal die Gefrierpunkte mit grösstmöglichster Genauigkeit ermittelt und gleichzeitig die erreichbaren Grenzen dieser Genauigkeit festgestellt werden. Ferner sollte untersucht werden, wie weit die aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit bestimmten Dissociationsgrade übereinstimmen.

Es wurde die von Nernst angegebene[2]) und 1895 von Roloff[3]) ausgearbeitete Methode benutzt, deren Prinzip darin besteht, dass man die Zusammensetzung einer Lösung ermittelt, welche bei bestimmter Temperatur mit dem gefrorenen Lösungsmittel im Gleichgewicht ist.

Die ersten Untersuchungen wurden mit den von Jahn hinterlassenen Apparaten und Instrumenten angestellt. Eine genaue Beschreibung des Gefrierapparats findet sich bei Jahn[1]). Zunächst benutzte ich zwei von Jahn hinterlassene, 50 cm lange Quecksilberthermometer, die in Hundertstelgrade geteilt waren.

Ich hatte bei diesen Untersuchungen Gelegenheit, die schon von verschiedenen Experimentatoren festgestellte Tatsache zu konstatieren, dass die Genauigkeit eines Quecksilberthermometers selbst unter den

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 129 (1904); **59**, 31 (1907).

[2]) Monographie über Schmelz- und Siedepunkte von Nernst und Hesse, Braunschweig 1893, S. 119.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 572 (1895).

günstigsten Bedingungen ein Tausendstelgrad nicht erreicht. Der Nullpunkt verschob sich von Tag zu Tag ganz unregelmässig; selbst die zu Anfang und Ende einer Versuchsreihe bestimmten Nullpunkte stimmten in den seltensten Fällen überein, obwohl bei diesen Bestimmungen stets die gleichen Bedingungen eingehalten wurden, und mit der grössten Sorgfalt und Vorsicht gearbeitet wurde. Es lag dieser Fehler eben an den grossen Thermometern, bei denen die elastischen Nachwirkungen des Glases recht bedeutend sind. Zahlenmässige Belege sind der Dissertation zu entnehmen.

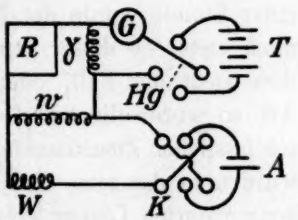
Da ich Temperaturdifferenzen von drei bis vier Tausendstelgraden noch genau messen wollte, erwiesen sich die Thermometer für mich vollständig unbrauchbar, ich konnte sie nur bei den Eichungen der Thermosäulen verwenden.

Doch auch mit den Thermosäulen hatte ich anfangs grosse Schwierigkeiten. Als Endresultat zahlreicher Versuche ergab sich als Hauptbedingung für die Konstruktion einer guten Thermosäule: 1. vollkommene Isolation, 2. absolute Trockenheit. Unter diesen Gesichtspunkten wurde schliesslich eine Thermosäule konstruiert von folgender Form: Jedes Element wurde für sich in eine Glasröhre eingeschlossen. Die Glasröhren der 17 Elemente wurden mit Marineleim in eine Hartgummiplatte gekittet. Die Anordnung der Röhren war kreisförmig, der Form der Rührer entsprechend; unten wurden die Röhren zur grössern Stabilisierung mit Nickeldraht umwunden. Die Elemente bestanden aus emailliertem Kupferdraht von 0·2 mm Stärke und mit Seide besponnenem Konstantandraht von 1 mm Stärke; der Konstantandraht wurde ausserdem noch lackiert. Über den Kupferdraht wurden dünnwandige Porzellanröhrchen geschoben, die mit Picein an den Mündungen der Glasröhren befestigt wurden, damit besonders an diesen Stellen eine Berührung des Kupfers mit dem Konstantan unmöglich wurde. Die Drähte wurden hart verlötet und in die Glasröhren unten Quecksilber getan. Die Konstantandrähte wurden sorgfältig auf dem Deckel nebeneinander gelegt, so dass sie sich nirgends berühren konnten; darüber wurden Glimmerblätter mit Picein befestigt. Auf diesen Glimmerblättern wurden dann die Kupferdrähte ebenfalls so nebeneinander gelegt, dass sie sich nicht berührten, und wurden dann mit Picein festgekittet. Über die Kupferdrähte kam wieder eine Schicht Glimmerblätter. Ich fertigte dann aus Messingblech einen genau auf die Hartgummiplatte passenden Deckel, der innen und aussen sorgfältig lackiert wurde. Der Deckel wurde mit Picein luftdicht auf die Hartgummiplatte aufgekittet. Die Kupferdrähte des ersten und siebzehnten Elements führten zu kupfernen

Kontaktknöpfen, an die Kupferdrähte derselben Drahtsorte gelötet waren. Die Drähte wurden dann, durch Marineleim und Glasröhren isoliert, durch den Deckel geführt; sie waren so lang, dass sie durch den Schornstein II des Deckels des Gefrierkessels geführt werden konnten und aus diesem noch um 20 cm herausragten. Sie wurden dann jedesmal an die Kupferdrähte der übrigen Leitung angelötet; hierdurch wurden die weniger zuverlässigen Quecksilberkontakte vermieden. Diese Säule hatte also die denkbar beste Isolation. Wenn die andern Säulen beim Auseinandernehmen des Gefrierapparats sich mit Tau bedeckten, wodurch die Drähte nass wurden und galvanische Ströme hervorriefen, waren die Drähte dieser Thermosäule vollkommen durch den luftdicht schliessenden Deckel gegen Feuchtigkeit geschützt, ausserdem sorgte ein im Deckel angebrachtes, mit $CaCl_2$ gefülltes Glasrohr, das jederzeit leicht frisch gefüllt werden konnte, für Trockenhaltung der Luft im Deckel.

Die elektromotorische Kraft ε dieser Säule war bei einem Grad Temperaturdifferenz gleich $595{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$ Volt[1]). Wurde in beiden Gefässen Leitfähigkeitswasser zum Gefrieren gebracht, so lieferte diese Thermosäule zwar auch einen Strom, doch war dieser Strom sehr gering — er entsprach einer Temperaturdifferenz von 0 bis $0{\cdot}0004^0$ — und vor allem erwies er sich als konstant während einiger Stunden. Auch Hausrath[2]) erhielt bei seiner Thermosäule einen Nullpunktsstrom, der in dem veröffentlichten Beispiel sogar $7{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Graden entspricht.

Die von der Säule gelieferten elektromotorischen Kräfte ε wurden mit einem Akkumulator kompensiert, dessen Spannung E vor und nach jedem Versuch durch Vergleich mit einem von der Reichsanstalt geprüften Clarkelement bestimmt wurde. Die Art der Schaltung ist aus nebenstehender Skizze ersichtlich. Es bedeuten: A den Akkumulator, T die Thermosäule, K eine einfache Quecksilberwippe, Hg einen Quecksilberkommutator. Anfangs war es ein Vierweghahn, doch erwies sich folgende Einrichtung als praktischer. Vier Glasröhren wurden in einen



[1]) Aus den Eichungen der verschiedenen Thermosäulen berechnen sich die Thermokräfte für ein Element bei einem Grad Temperaturdifferenz in Mikrovolt zu 38·7 bei Silber-Konstantan (gegen 41·5 nach Jaeger u. Diesselhorst aus Börnsteins Tabellen); zu 35·0 bei Kupfer-Konstantan (gegen 41·6 nach Jaeger u. Diesselhorst aus Börnsteins Tabellen); zu 49·2 bei Eisen-Konstantan (gegen 48·9 bei Jaeger u. Diesselhorst aus Börnsteins Tabellen).

[2]) Drud. Ann. **9**, 522 (1902).

mit Schwefel getränkten Korkstopfen gesteckt, der auf einem mit Quecksilber gefüllten Zylinder sass; der Zylinder wieder hing in einem Paraffinölbad. Die vier Glasröhren waren mit Quecksilber gefüllt. Die Verbindung zwischen je zwei Röhren stellten Kupferdrähte her, die mit Schwefel in einen mit Schwefel getränkten Korkstopfen gekittet waren.

G ein d'Arsonvalgalvanometer mit 5·5 Ohm Spulenwiderstand.
γ einen kleinen Widerstand von 1 Ohm.
R einen Stöpselrheostaten.
w einen zwischen 100 Ohm und 1000 Ohm wechselnden Widerstand.
W einen zwischen 10000 Ohm und 4000 Ohm wechselnden Widerstand.

Es berechnet sich:

$$\varepsilon = \frac{E.w.\gamma}{W.w + (W+w).(R+\gamma)}.$$

Bei einem Abstand von etwa 3 m von Skala und Spiegel entsprach 1 cm der Skala (nicht kommutiert) im Durchschnitt 2.10^{-6} Volt oder $3{\cdot}35.10^{-3}$ Grad. Der Ablesefehler beträgt etwa $0{\cdot}025.10^{-3}$ Grad.

Der Gang der Versuche war der, dass anfangs immer in beiden Gefässen Leitfähigkeitswasser zum Gefrieren gebracht wurde. Um festzustellen, ob im Galvanometerkreis ausser der Thermosäule irgendwo eine Stromquelle war, wurden die von der Thermosäule kommenden Drähte durch einen Draht überbrückt, so dass die Säule kurz geschlossen war. Dann wurde mehrmals kommutiert, doch lagen die abgelesenen Ausschläge stets innerhalb der Ablesefehler, so dass der Galvanometerkreis als stromfrei betrachtet werden konnte. Nach etwa einer Stunde wurde der Nullpunktsstrom gemessen, und ich überzeugte mich stets, ob dieser Strom innerhalb $^1/_2$ Stunde konstant blieb. (War dies nicht der Fall, oder zeigten sich sonst Störungen irgendwelcher Art, so wurde die betreffende Versuchsreihe abgebrochen oder bei der schliesslichen Zusammenfassung nicht mit in Rechnung gezogen.) Darauf wurden in das eine Gefäss einige Kubikzentimeter einer vorgekühlten konzentrierten Lösung eingefüllt. Durch diese Art des Operierens hatte ich die ungefähre Grösse der Konzentration gut in der Gewalt. Nach etwa einer Stunde wurden die Ablesungen vorgenommen, Lösung abgehebert und neue Lösung nachgefüllt usw. In der Zwischenzeit wurde immer die abgeheberte Lösung durch Bestimmung der Leitfähigkeit analysiert. Von den gemessenen Strömen wurde der Nullpunktsstrom vor der Umrechnung in Temperaturdifferenz stets in Abzug gebracht. Zur Erläuterung diene der Versuch vom 6. Februar 1911 über verdünnte $NaBrO_3$-Lösungen.

Versuch vom 6. Februar 1911 über $NaBrO_3$.

Zeit St.	Min.	Nullpunkt	Skala		Ausschlag	R	$\varepsilon_R \cdot 10^6$	$\varepsilon_T \cdot 10^6$	Δ	
2	6									
	7	29·78$_5$	29·73	29·82	− 0·055					
	8	29·80	29·75	29·86	0·060					
	9	29·80$_5$		29·86	0·055					
	10				− 0·0567					
2	26									
	27	29·75	29·70	29·80	− 0·05					Apparat um 11^{40} im Gang
	28	29·74	29·66	29·80	0·06					E um 11^{50} = 1·955
	29	29·73		29·80	0·07					2° Galvanometerkreis stromlos
	30				− 0·06		Auschlag im Mittel − 0·057 cm ~ 0·114 . 10^{-6} Volt			Es wurden gewählt
2	36									$W = 10000\,\Omega$;
	37	29·74	29·68	29·80	− 0·06					$w = 100\,\Omega$
	38	29·74$_5$	29·70	29·80	0·055					Um 2^{40} erste Lösung eingefüllt
	39	29·75		29·80	0·06					
	40				− 0·055					
3	20									
	21	29·86$_5$	29·98	29·75	+ 0·115	9000	2·127	2·350		I. Entnahme 3^{37-39}
	22			29·75						
	23									
	24	29·86	29·82	29·88	− 0·0225	8000	2·390	2·346		
	25		29·85							
	26						1 cm ~			
	27	29·86$_5$	29·98	29·75	+ 0·115	9000	1·940 . 10^{-6} Volt	2·350		Entnahme der Analysenlös. 3^{38-39}
	28		29·98						2·353	
	29								+ 0·114	
	30	29·87$_5$	29·85	29·89	− 0·015	8000		2·360	2·467	Um 3^{48} zweite Lösung eingefüllt. (Die Leitfähigkeitsmessungen s. S. 582—583)
	31		29·87							
	32									
	33	29·88	30·00	29·76	+ 0·12	9000		2·360	$\Delta = 4{\cdot}127^0 . 10^{-3}$	
	34		30·00							
	35									
	36	29·88	29·87	29·90	− 0·02	8000		2·351		
	37		29·85							
	40									
	41	29·89	29·89	29·91	− 0·02	8000		2·351		
	42		29·85							
4	24									
	25	29·94	30·17	29·70	+ 0·24	5000	3·795	4·283		
	26		30·19							
	27									
	28	29·95	28·97	30·92	− 0·97	3000	6·244	4·293		
	29		28·99							
	30						1 cm ~		4·278	
	31	29·97	30·21	29·72	+ 0·24$_{75}$	5000	2·013 . 10^{-6} Volt	4·293	+ 0·114	
	32		30·22						4·392	
	33									
	34	29·98$_5$	29·00	30·97	− 0·98$_5$	3000		4·263	$\Delta = 7{\cdot}347^0 . 10^{-3}$	II. Entnahme 4^{38-40}
	35		29·00							
	36									Entnahme der Analysenlös. 4^{30-40}
	37	29·99	30·22	29·76	+ 0·23	5000		4·258		
	38		30·22							

Zeit St.	Min.	Null-punkt	Skala		Ausschlag	R	$\varepsilon_R \cdot 10^6$	$\varepsilon_T \cdot 10^6$	Δ	
4	41									
	42	30·01$_5$	30·25	29·79	+ 0·22$_5$	5000		4·248		Um 4^{45} dritte Lösung eingefüllt
	43		30·23							
5	31									III Entnahme 5^{45-47}
	32	30·25	29·87	30·65	− 0·39$_{75}$	2000	9·217	8·409		
	33		29·84							Entnahme der Analysenlös. 5^{46-47}
	34									
	35	30·23	30·73	29·75	+ 0·48	2500	7·445	8·421		Die Badtemperatur sank von − 0·85° um 12° bis auf − 0·67° um 6^{30}.
	36		30·69							
	37						1 cm ~		8·427	
	38	30·23	29·82	30·61	− 0·38$_{25}$	2000	2·033 . 10^{-6}	8·439	+ 0·114	
	39		29·87				Volt		8·541	
	40									
	41	30·25	30·74	29·76	+ 0·49	2500		8·441	$\Delta = 14{\cdot}29° \cdot 10^{-3}$	Die Rührer machten 34 Hübe in der Minute
	42		30·74							
	43									
	44	30·25	29·88	30·64	− 0·39	2000		8·423		Um 6^{30} war $E = 1{\cdot}955$
	45		29·84							
	48									
	49	30·23$_5$	29·90	30·58	− 0·34$_5$	2000		8·515		
	50		29·88							

Die Bezeichnung der einzelnen Zahlenreihen ist wohl ohne weiteres verständlich.

Zu Versuch vom 6. Februar 1911 über $NaBrO_3$.

Die Kapazität des Leitfähigkeitsgefässes war 0·1488 = c.

Leitfähigkeitsmessung der Lösung I.

	a/b der Brücke	Gezogener Widerstand	$w_{korr.}$	t	
Mittlerer Fehler von w in % 0·021	5946	1000 Ω	1465·1	17·87	$K_t = 101{\cdot}605$
	5714	1100 „	1464·8	17·88	+ 0·237
	9306	110 „	1464·4	17·89	101·842
	9366	100 „	1463·7	17·90	H_2O − 1·892
					$K_{18} = 99{\cdot}95$
			1464·5	17·88$_5$	$N = 1{\cdot}115 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{\Delta}{N} = 3{\cdot}701.$$

Da der Brückendraht ungleichmässig war, hatte ich ihn geeicht, daher musste an den aus der Tabelle entnommenen Werten a/b eine Korrektion angebracht werden. $w_{korr.}$ bezeichnet den korrigierten Widerstand der Lösung bei der Temperatur.

Es ist:

$$K = \frac{c}{w_{korr.}} \cdot 10^6.$$

Leitfähigkeitsmessung der Lösung II.

	a/b der Brücke	Gezogener Widerstand	$w_{korr.}$	t	
Mittlerer Fehler von w in % 0·0224	8929	100 Ω	830·54	17·92	$K_t = 179·133$
	8833	110 „	830·17	17·92	$+ 0·354$
	4305	1100 „	830·86	17·92	$179·487$
	4540	1000 „	831·06	17·92	$H_2O - 1·937$
					$K_{18} = 177·55$
			830·66	17·92	$N = 2·004 . 10^{-3}$

$$\frac{\Delta}{N} = 3·666.$$

Leitfähigkeitsmessung der Lösung III.

	a/b der Brücke	Gezogener Widerstand	$w_{korr.}$	t	
Mittlerer Fehler von w in % 0·008	3033	1000 Ω	435·26	17·87	$K_t = 341·84$
	2835	1100 „	435·21	17·87	$+ 0·79$
	8132	100 „	435·36	17·86	$342·63$
	7983	110 „	435·33	17·86	$H_2O - 2·01$
					$K_{18} = 340·62$
			435·29	17·865	$N = 3·917 . 10^{-3}$

$$\frac{\Delta}{N} = 3·648.$$

Leitfähigkeitsmessung des H_2O aus dem zweiten Gefäss nach dem Versuch.

a/b der Brücke	Gezogener Widerstand	$w_{korr.}$	t	
9874	1000 Ω	73175	17·87	$K_t = 2·003$
9865	1100 „	75379	17·83	$+ 0·007$
		74277	17·85	$K_{18} = 2·01$
				um 6^{40}*

* gegen 1·60 vor dem Versuch.

Zu den Leitfähigkeitsmessungen diente ein Gefäss, dessen Elektroden durch ein kleines Glastischchen festgehalten wurden; die Zuleitungsdrähte lagen in Glasröhren und wurden durch Marineleim an Bewegungen verhindert. Das Thermometer war in 0·2 Grade geteilt, es liessen sich mit der Lupe bequem 0·01 Grade abschätzen. Die Kapazität des Gefässes betrug etwa 0·15; sie wurde wöchentlich mindestens einmal kontrolliert. Die Messungen wurden mit Wechselstrom und Telephon vorgenommen. Das benutzte Induktorium hatte als Unterbrecher eine kleine Platinfeder und gab einen ganz vorzüglichen Ton. Die Temperatur des stark gerührten Wasserbades wurde möglichst auf

18° gehalten. Die untersuchten Substanzen waren die reinsten Kahlbaumschen Präparate. Vom $NaBrO_3$ und $NaClO_3$ wurden die Leitfähigkeiten neu bestimmt, für KCl und $NaCl$ wurden die Messungen von Kohlrausch zugrunde gelegt. Die Leitvermögen wurden zu grossen Kurven vereinigt, aus denen ich die Konzentration bequem auf 0·1 % genau entnehmen konnte. Der mittlere Fehler der Leitfähigkeitsmessungen betrug etwa 0·03 %. Zur Extrapolation von λ_∞ wurden die Werte von λ als Ordinaten zu einer Kurve vereinigt, deren Abszisse $\sqrt[3]{N}$ war.

Die Konzentrationsbestimmungen des Mannits wurden durch Eindampfen der abgeheberten Lösung und Wägen des Rückstands bewerkstelligt. Dabei zeigte sich, dass auf diese Art genaue Resultate nicht erzielt werden konnten, da der auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte Mannit durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade dauernd an Gewicht abnahm, sei es durch Verdampfung, sei es durch teilweise Zersetzung.

Ähnliches konstatierte ich beim Harnstoff, mit dem ich drei Versuche machte. Um diesem Übelstand zu entgehen, bestimmte ich die Konzentration der beim dritten Versuch abgeheberten Lösung durch Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Kjeldahl.

Im folgenden seien für die einzelnen Substanzen die Resultate angeführt, die Mittelwerte aus einer Anzahl von einzelnen Versuchen darstellen.

Kaliumchlorid.

Da Kohlrausch in seinen Tabellen der Leitfähigkeiten die Konzentrationen in Grammäquivalenten im Liter Lösung angibt, ich aber wie Jahn die Konzentrationen in Grammäquivalenten in 1000 g H_2O berechne, so wurden mit Hilfe der aus Landolt-Börnsteins Tabellen entnommenen Dichten wässeriger Kaliumchloridlösungen die Zahlen Kohlrauschs umgerechnet. Bezeichnet N_1 die Konzentration nach Kohlrausch, N_2 die von mir gesuchte Konzentration, so ergaben die Berechnungen mit ziemlicher Annäherung $\frac{N_2 - N_1}{N_1^2}$ konstant gleich 0·0313 in einem Bereich von 0·1- bis 2·0-normal. Es wurde daher $N_2 = 0{\cdot}0313\, N_1^2 + N_1$ gesetzt. Dabei ergaben sich untenstehende Werte, aus denen folgt, dass bis zu etwa 0·03-normal die Unterschiede von N_1 und N_2 noch nicht 1 ‰ betragen.

Leitfähigkeit des *KCl* bei 18° nach Kohlrausch.

N_1	$\Lambda = \frac{K \cdot 1000}{N_1}$	$K \cdot 10^6$	N_2
0	130·1	—	—
0·0001	129·07	12·907	0·00010000
0·0002	128·77	25·754	6·00020000
0·0005	128·11	64·055	0·00050001
0·001	127·34	127·34	0·00100003
0·002	126·31	252·62	0·00200013
0·005	124·41	622·05	0·00500078
0·01	122·43	1224·3	0·01000313
0·02	119·96	2399·2	0·0200125
0·05	115·75	5787·5	0·0500783
0·1	112·03	11203	0·1003131
0·2	107·96	21592	0·2012525
0·5	102·41	51205	0·507828

Die Werte der beiden letzten Spalten wurden zu grossen Kurven vereinigt.

In folgenden Tabellen bedeuten Δ die Gefrierpunktserniedrigung in Graden, N die Konzentration in Grammäquivalenten in 1000 g H_2O, Z die Anzahl Versuche, die zu dem Mittelwert vereinigt wurden, F den mittlern Fehler des Mittelwerts in Prozenten und Δ Jahn die nach den von Jahn[1]) für 0·1- bis 0·02-normale Lösungen aufgestellten Interpolationsformeln berechneten Werte.

Z	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F	Δ Jahn
5	0·001139	0·004165	3·657	0·266	
3	0·002417	0·008776	3·631	0·150	
3	0·005121	0·018487	3·610	0·360	
3	0·009751	0·03493	3·582	0·178	
4	0·02394	0·08500	3·550	0·377	0·08468
4	0·05434	0·18970	3·491	0·246	0·19058
3	0·10190	0·3530	3·464	0·109	0·35261

Für *KCl* ist Δ Jahn $= 3{\cdot}5605\,N - 0{\cdot}98136\,N^2$.

Durch diese Punkte wurde eine ausgleichende Kurve gelegt, aus der man durch Interpolation folgende Werte von N und $\frac{\Delta}{N}$ erhält. In dieser Tabelle bedeutet α_{18} den Dissociationsgrad aus den bei 18° gemessenen Leitfähigkeiten nach Kohlrausch; $\alpha_\Delta = \frac{\Delta}{1{\cdot}86\,N} - 1$; α_0 den Dissociationsgrad aus den bei 0° gemessenen Leitfähigkeiten nach Whetham[2]). Die Arbeit Whethams lernte ich leider erst beim

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 146 (1904).

[2]) Proc. Roy. Soc. **66**, 192 (1900).

Schreiben dieser Zeilen kennen, so dass ich selbst die betreffenden Leitfähigkeiten bei 0° nicht mehr messen konnte. Whetham findet das äusserst bemerkenswerte Resultat, dass der Dissociationsgrad bei 0° mit steigender Konzentration langsamer abnimmt als bei 18°.

N	$\frac{\Lambda}{N}$	α_{18}	α_Λ	α_0	$C = \frac{n_1^2}{N - n_1}$, wo $n_1 = \alpha_\Lambda . N$
0·001	3·662	0·9788	0·9688	0·992	0·03908
0·002	3·638	0·9709	0·9559	0·987	$0·04144^5_5$
0·005	3·612	0·9563	0·9420	0·976	0·07650
0·01	3·584	0·9410	0·9269	0·962	0·1175
0·02	3·553	0·9221	0·9103	0·944	0·1848
0·05	3·498	0·8897	0·8807	—	0·3251
0·1	3·464	0·8611	0·8624	—	0·5405

Die Differenzen $\alpha_0 - \alpha_\Lambda$ und $\alpha_{18} - \alpha_\Lambda$ übersteigen die Versuchsfehler bei weitem. Das Massenwirkungsgesetz (vgl. letzte Kolumne) in üblicher Weise angewandt, erweist sich als ungültig.

Natriumbromat, $NaBrO_3$.

Das Präparat rührte noch von Jahn her.

Für dieses Salz waren die Leitfähigkeiten bei 18° bisher nicht bestimmt, es wurden von mir folgende Werte gefunden.

N	$K . 10^6$	Graphisch interpoliert	
		N	Λ
$0·001017_5$	91·00	0	92·50
$0·002183_5$	192·31	0·0001	91·00
$0·002313_3$	203·5	0·0002	90·60
0·004240	367·6	0·0005	89·85
0·007050	602·9	0·001	89·22
0·009826	830·0	0·002	88·17
0·020538	1686·8	0·005	86·35
$0·04088_7$	3237	0·01	84·51
$0·06918_3$	5279	0·02	82·20
$0·09635_4$	7159	0·05	78·14
0·11134	8163	0·1	74·06
0·14810	10570		

Die Temperaturkoeffizienten $c = \frac{1}{k_{18}} \cdot \left(\frac{dk}{dt}\right)$ wurden bestimmt für die Konzentrationen:

$N = 0·001$ zu $0·0233$ ($t = 15$ bis $23°$),
$N = 0·07$ zu $0·0228$ ($t = 16$ bis $22·5°$),
$N = 0·15$ zu $0·0222$ ($t = 16$ bis $21°$).

Die Gefrierpunktsbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

$$\Lambda \text{ (Jahn)} = 3·5669\,N - 1·4806\,N^2.$$

Z	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F	Δ (Jahn)
4	0·001146	0·004228	3·689	0·191	
4	0·002109	0·007767	3·683	0·627	
4	0·004267	0·015602	3·656	0·517	
4	0·007184	$0{\cdot}02608_7$	3·631	0·344	
4	0·010417	$0{\cdot}03757_3$	3·607	0·254	
3	0·020107	$0{\cdot}07171_4$	3·567	0·142	0·07112
4	$0{\cdot}05378_9$	$0{\cdot}1874_3$	3·485	0·177	0·18756
2	0·10822	$0{\cdot}3689_5$	3·409	0·030	0·36867

Durch graphische Interpolation erhält man die Werte:

N	$\frac{\Delta}{N}$	α_Δ	α_{18}	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·001	3·692	0·9850	0·9645	0·06468
0·002	$3{\cdot}678_5$	0·9777	0·9532	0·08573
0·004	3·658	0·9667	0·9388	0·1123
0·007	3·632	0·9527	0·9247	0·1343
0·01	$3{\cdot}609_5$	0·9384	0·9136	0·1430
0·02	3·568	0·9183	0·8886	0·2064
0·05	3·492	0·8774	0·8448	0·3140
0·1	$3{\cdot}417_5$	0·8374	0·8006	0·4313

Natriumchlorat, $NaClO_3$ (Kahlbaum).

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten bei 18°:

$$c = \frac{1}{k_{18}} \cdot \left(\frac{dk}{dt}\right)$$

wurden bestimmt für die Konzentrationen:

$N = 0{\cdot}0009$ zu 0·0235 ($t = 18$ bis 24°),
$N = 0{\cdot}010$ zu 0·0234 ($t = 16$ bis 28°),
$N = 0{\cdot}100$ zu 0·0232 ($t = 18$ bis 27°).

Leitfähigkeiten des $NaClO_3$.

Gefunden		Graphisch interpoliert	
N	$K.10^6$	N	Δ
$0{\cdot}000858_4$	82·30	0	99·0
$0{\cdot}002192_3$	207·5	0·0001	97·5
$0{\cdot}003629_4$	339·5	0·0002	97·1
$0{\cdot}004889_5$	454·1	0·0005	96·4
$0{\cdot}006053_9$	559·8	0·001	95·70
$0{\cdot}008052_8$	740·0	0·002	94·77
$0{\cdot}010049_5$	917·6	0·004	93·45
0·020456	1815·8	0·007	92·12
0·039026	3350·8	0·01	91·16
0·055712	4689·0	0·02	88·84
$0{\cdot}07454_5$	6152·4	0·04	85·87
$0{\cdot}10032_3$	8095·5	0·07	82·91
0·12189	9678·6	0·1	80·72

Die Gefrierpunktsbestimmungen ergaben:

Z	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F	Δ (Jahn)
4	0·001043	$0·003851_3$	$3·692_5$	0·795	
3	0·002100	$0·007695_7$	$3·664_6$	0·854	
3	0·004133	0·015017	$3·633_5$	0·291	
4	0·007379	$0·02658_4$	$3·602_7$	0·184	
4	0·011005	$0·03949_4$	$3·588_6$	0·266	
4	$0·02071_9$	$0·07335_5$	$3·540_5$	0·414	
3	$0·04272_6$	0·14926	$3·494_0$	0·253	0·15061
3	0·07164	$0·2479_4$	$3·460_9$	0·095	0·24987
3	0·10863	$0·3721_7$	$3·426_1$	0·158	0·37364

$$\Delta \text{ (Jahn)} = 3·5812\,N - 1·3040\,N^2.$$

Durch graphische Interpolationen erhält man:

N	$\frac{\Delta}{N}$	α_Δ	α_{18}	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·001	3·682	0·9796	0·9667	0·04704
0·002	3·663	0·9694	0·9573	0·06305
0·004	3·635	0·9543	0·9439	0·07963
0·007	3·606	0·9387	0·9305	0·10065
0·01	3·588	0·9290	0·9208	0·1216
0·02	3·547	0·9070	0·8974	0·1769
0·04	3·498	0·8806	0·8674	0·2598
0·07	3·459	0·8597	0·8375	0·3687
0·1	3·433	0·8457	0·8153	0·4635

Natriumchlorid, *NaCl* (Kahlbaum „mit Garantieschein").

Den Konzentrationsbestimmungen wurden die Kohlrauschschen Leitfähigkeiten zugrunde gelegt.

Dieses Salz wurde untersucht, um die Resultate Hausraths[1]) nachzuprüfen, der bei diesem Salz fand, dass für die verdünntesten Lösungen von 0·0003- bis 0·0067-normal die molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit wachsender Konzentration abnahm und nicht zunahm, wie eigentlich zu erwarten war, und wie bisher bei allen Salzen gefunden wurde. Es wurden nur drei Versuchsreihen gemacht und die Resultate zu Mittelwerten vereinigt.

	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$	α_Δ	α_{18}	Δ (Jahn)
3	0·001119	$0·004123_3$	$3·684_8$	0·119	0·05685	0·9811	0·9976	0·003931
3	$0·002132_7$	$0·007771_7$	$3·644_1$	0·945	0·4810	0·9592	0·9675	0·007663
3	0·004598	0·016738	$3·640_3$	0·608	0·9827	0·9571	0·9522	0·016498
2	0·009179	0·033139	$3·610_3$	0·497	0·1378	0·9410	0·9369	0·032850
2	0·019089	0·068285	$3·577_1$	0·266	0·2119	0·9232	0·9160	0·067936

$$\Delta \text{ (Jahn)} = 3·5972\,N - 2·0063\,N^2.$$

[1]) Drud. Ann. 9, 522 (1902).

Durch Zusammenfassung der in drei Serien vorliegenden Zahlen Hausraths ergibt sich:

Z	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F
3	$0{\cdot}000315_5$	$0{\cdot}001075_8$	3·414	1·348
3	$0{\cdot}000771_1$	0·002715	3·521	0·323
4	0·001866	0·006683	3·581	0·233
5	0·003981	0·014299	3·594	0·170
4	0·006682	$0{\cdot}02423_4$	3·630	0·401
3	0·01005	$0{\cdot}03639_6$	3·622	0·170
1	0·01855	0·06658	3·590	
1	0·02498	0·08917	3·573	

Aus diesen Messungen Hausraths, sowie aus dem Schwanken der Zahlen, die er für andere Substanzen gibt, geht unzweifelhaft hervor, dass bei seiner Thermosäule die durch den Nullpunktsstrom hervorgerufenen Störungen grösser waren als bei mir, doch muss man die relativ grosse Genauigkeit bewundern, mit der es ihm gelang, die Gefrierpunkte von Lösungen zu messen, deren Konzentration geringer als 0·001-normal war.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$ (Kahlbaum).

Wie oben bemerkt, nahm der in einer Platinschale zur Trockne eingedampfte Mannit an Gewicht dauernd ab. So wog z. B. bei einem Versuch die Schale mit dem Rückstand aus 107·96 g Lösung nach dem Eindampfen zur Trockne 36·7402 g. Nach weiterm Erhitzen von einer Stunde Dauer auf dem Wasserbad wog sie nur noch 36·7353 g. Da die Schale leer 36·5986 g wog, so sind die Gewichte des Rückstands 0·1416 und 0·1367 g, eine Differenz von rund 3·5 %.

Unter der Annahme, dass die erste Wägung die zuverlässigere ist, berechnen sich die Mittelwerte aus den zehn Versuchen zu den Werten:

Z	N	$\frac{\Delta}{N}$	F
3	0·006869	1·8534	ca. 0·52
2	0·010409	1·8545	0·13
3	0·020390	1·8593	0·18
1	0·050614	1·8680	0·4
1	0·095735	1·8707	0·5

Hiernach scheint $\frac{\Delta}{N}$ von der Konzentration abhängig zu sein. Unter der Annahme, dass beim Mannit $\frac{\Delta}{N}$ von der Konzentration unabhängig ist, berechnet sich als Mittelwert aus den zehn Versuchen $\frac{\Delta}{N} = 1{\cdot}8612$ mit 0·2 % mittlerem Fehler.

Harnstoff, $CO(NH_2)_2$.

Bei dem Harnstoff wurden die gleichen störenden Erscheinungen beobachtet, wie bei dem Mannit, daher wurde bei dem letzten Versuch die Konzentration durch Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Kjeldahl ermittelt. Ich erhielt dabei für eine etwa 0·5-normale Lösung $\frac{\Delta}{N} = 1{\cdot}829$; während die Bestimmungen durch Eindampfen aus zwei Versuchen der gleichen Konzentration im Mittel $\frac{\Delta}{N} = 1{\cdot}8635$ gaben.

Zusammenfassung.

An Stelle der für Messungen von Temperaturdifferenzen kleiner als 0·01° wohl unbrauchbaren Quecksilberthermometer wurden Thermosäulen verwandt und die Konstruktion einer Thermosäule aus Kupfer-Konstantan angegeben, die infolge ihrer vorzüglichen Isolation und steten Trockenhaltung für diese Zwecke ganz besonders geeignet war. Die mit dieser Thermosäule erreichbare Genauigkeit beträgt $2{\cdot}5 . 10^{-5}$ Grade bei einer Galvanometerempfindlichkeit von $2 . 10^{-6}$ Volt auf 1 cm nichtkommutierten Ausschlag (der Abstand von Skala und Spiegel betrug etwa 3 m).

Die Gefrierpunktsmessungen wurden nach der 1895 von Nernst angegebenen Methode ausgeführt, indem die Konzentration der mit Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösung durch Analyse ermittelt wurde.

Für Lösungen von 0·001-normal aufwärts wurden Gefrierpunktsmessungen ausgeführt für folgende Salze: KCl, $NaBrO_3$, $NaClO_3$, $NaCl$. Die erhaltenen Werte schliessen sich den von Jahn aufgestellten Interpolationsformeln gut an. Ferner wurden einige Messungen ausgeführt mit Mannit und Harnstoff, die zu einer molekularen Gefrierpunktserniedrigung von 1·86 führten.

Für $NaBrO_3$ und $NaClO_3$ wurden die Leitfähigkeiten bei 18° bestimmt. Die Differenzen der aus den Gefrierpunktserniedrigungen und den bei 18° bestimmten Leitvermögen berechneten Dissociationsgrade übersteigen die Versuchsfehler. Daraus folgt, dass unter der Annahme, dass die Gasgesetze für die verdünnten Lösungen gelten, unsere jetzigen Anschauungen über die elektrolytische Dissociation nicht ganz zutreffend sind, sondern einer Änderung bedürfen; wohingegen die gewöhnliche Dissociation der Theorie selbst bei grossen Verdünnungen folgt, wie aus der experimentellen Bestätigung des Nernstschen[1]) Verteilungssatzes durch Hendrixson[2]) hervorgeht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 110 (1891).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 73 (1897).

Das Massenwirkungsgesetz, in der üblichen Weise angewandt, erweist sich für verdünnte Lösungen bis zu 0·001-normal herab als ungültig, sowohl für die aus den Gefrierpunktsmessungen als auch die aus den Leitvermögen berechneten Konzentrationen.

Die vorliegende Arbeit wurde im II. chemischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin in der Zeit vom März 1909 bis Februar 1911 ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. W. Nernst, der mir in liebenswürdiger Weise einen von der bereits verstorbenen Witwe des Professor H. Jahn gestifteten Fonds zur Verfügung stellte und mir dadurch die durch den grossen Eisverbrauch recht kostspielige Arbeit ermöglichte, möchte ich hierfür, sowie für das stets bewiesene wohlwollende Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Privatdozenten Dr. A. Eucken bin ich für seine wertvollen Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Über Absorptionsspektra der Nitroverbindungen im Ultraviolett.

Von

A. Hantzsch und Kurt Voigt.

(Eingegangen am 25. 2. 12.)

In einer gleichbetitelten Abhandlung[1]) glauben die Herren N. Zelinsky und N. Rosanoff zu Resultaten gekommen zu sein, die denen unserer gleichzeitig erschienenen Untersuchung: „Über konjugierte *aci*-Nitrokörper“[2]) fast durchweg widersprechen. Da hiernach der Wert der beiderseits benutzten Absorptionsmethode für Konstitutionsbestimmungen recht zweifelhaft erscheinen könnte, sind wir genötigt, zu erklären und im folgenden nachzuweisen, dass die erwähnten Differenzen nicht auf Unsicherheit dieser optischen Methode, sondern nur auf ihre teils mangelhafte, teils nicht sachgemässe Anwendung seitens genannter Autoren zurückzuführen sind, und dass letztere dadurch zunächst zu tatsächlichen Unrichtigkeiten und sodann zu nicht haltbaren Anschauungen gelangt sind.

Die Arbeit von Zelinsky und Rosanoff behandelt experimentell nur die einfachen Mononitroparaffine und ihre Salze; die unsere ausserdem noch das weit grössere Gebiet der Nitrokörper mit negativen Substituenten, also z. B. Dinitroparaffine, Nitroketone, Nitrocyanverbindungen u. a.

Für die Mononitroparaffine gilt nach uns folgendes: „Die Gruppe $\cdot CHNO_2$ ist optisch durch schwache selektive, die konstitutiv nicht beeinflusste, einfache *aci*-Nitrogruppe $:C:NOOMe$ durch etwa gleich schwache, aber allgemeine Absorption charakterisiert.“

Der einfache echte Nitrotypus ist im Nitroäthan fixiert, das in $^1/_{10}$-norm. wässeriger, alkoholischer oder schwefelsaurer Lösung bei etwa 10 mm Schichtdicke ein flaches Band zeigt. An seine Stelle kann bei grösserem Molekülrest ein „Sprung“ der Absorption von gleicher Länge, etwa über 600 Schwingungszahlen, treten. Diese Absorption findet sich meist auch in den Kurven der Verfasser, nur sind die Schichtdicken,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 629 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 85 (1912).

wenigstens im Falle der auch von uns untersuchten Körper, um eine Zehnerpotenz falsch berechnet. So ist z. B. das Band des Nitroäthans angegeben bei 100000 mm $^1/_{10000}$-norm. Lösung, liegt aber in Wirklichkeit bei 10 mm $^1/_{10}$-norm. = 10000 mm $^1/_{10000}$-norm. Lösung.

In einigen Fällen glauben die Verfasser, zwei Bänder statt des charakteristischen einen beobachtet zu haben, z. B. bei Nitrocyklohexan. Der Grund für diese nur scheinbare Ausnahme liegt in der Unregelmässigkeit des Eisenspektrums, indem ein Komplex von ungewöhnlich starken und dichten Linien, im vorliegenden Falle die Gruppe bei $^1/\lambda = 3648$, stets früher als die Nachbarlinien auf der Platte sichtbar wird[1]). Derartige Eigentümlichkeiten des Spektrums sollten aber, wie dies auch sonst geschieht, bei der graphischen Darstellung der Absorption in Abzug gebracht werden, da sonst eine nur auf die Lichtquelle zurückzuführende Abweichung mit Unrecht als eine optische Eigentümlichkeit, bzw. Abnormität des untersuchten Stoffs erscheinen würde. Übrigens tritt die Erscheinung nicht unter allen Umständen klar hervor; am meisten noch, wenn die genannte Linie in den Boden, weniger, wenn sie in einen der aufsteigenden Teile des Bandes zu liegen kommt, was bei Betrachtung der Platten leichter zu ersehen, als ohnedem kurz zu erklären ist. Daher haben die Verfasser z. B. bei Methylnitrocyklopentan nur ein einziges Band gezeichnet, wie es der Wirklichkeit entspricht.

Einem wesentlichern Irrtum sind Zelinsky und Rosanoff bei der Messung der Absorption der Mononitroparaffinsalze verfallen. Wie schon erwähnt, absorbieren diese nach uns annähernd gleich stark wie die echten Nitrokörper, aber allgemein; ihre Kurve schneidet das Band der letztern etwa in der Mitte. Somit absorbieren die Salze zwar unterhalb des Bandes stärker, oberhalb desselben aber schwächer als die Pseudosäuren. Dieser unser Befund kommt auch deutlich in zwei Tafeln der Verfasser (nämlich bei Nitroäthannatrium und primärem Nitropropannatrium), zum Ausdruck. Nichtsdestoweniger erklären sie, dass „die Absorption, wie auch zu erwarten war, bei Ersatz des freien Nitromethans durch dessen Natriumsalz, welchem als Isonitroverbindung eine ungesättigte Konstitution zugeschrieben ist, bedeutend zunimmt."

Nach obigem kann also von einer nach den Autoren bei der Isomerisation zu erwartenden Zunahme der Absorption nur sehr bedingt die Rede sein, denn ihr steht an anderer Stelle eine Abnahme entgegen. Der Irrtum der Verfasser ist auch leicht zu erklären, denn

[1]) Diese Unebenheit im Spektrum verschwindet auch nicht, wenn man, wie die Verfasser, Eisen-Kupferelektroden verwendet.

sie haben ihren Schluss aus Kurven gezogen, die gar nicht dem unveränderten Nitromethannatrium zukommen. Schon die von ihnen zitierte Arbeit von Baly[1]) enthält die Angabe, dass eine Lösung von Nitromethannatrium ihre Absorption beim Stehen verändert, während diejenige von Nitroäthannatrium konstant bleibt[2]). Die Verfasser haben es jedoch nicht auffällig gefunden, dass nach ihren Messungen Nitromethannatrium in wässeriger Lösung ein Band, in alkoholischer Lösung hingegen allgemeine Absorption zeigen soll — wofür doch keinerlei Erklärung zu geben wäre —, noch haben sie beachtet, dass die letztere Absorption viel weiter nach Rot liegt, als die von Nitroäthannatrium. Diese Abnormität erklärt sich nach unserer Untersuchung einfach dadurch, dass reines Nitromethannatrium in Lösung überhaupt nicht existiert, vielmehr sich momentan in das Salz der Methazonsäure (des Nitroacetaldoxims) umzusetzen beginnt, das als „konjugierter" *aci*-Nitrokörper (siehe unten) ausserordentlich stark selektiv, und zwar in $^1/_{10000}$-norm. Lösung, absorbiert. Das angebliche Band des Nitromethannatriums in Wasser gehört also dem Salze der Methazonsäure an und senkt und vergrössert sich beim Stehen der Lösung infolge zunehmender Bildung dieses Salzes; auch die anormal starke Absorption der entsprechenden alkoholischen Lösung ist auf bereits vorhandene Methazonsäure zurückzuführen. Die Absorption des (nicht zu erhaltenden) völlig reinen Nitromethannatriums müsste mit der des Nitroäthansalzes praktisch identisch sein.

Ähnlich liegt der Fall bei dem Natriumsalz des sekundären Nitropropans, das nach den Verfassern stärker als das isomere Salz des primären Nitrokörpers absorbieren und ausserdem entgegen der von uns formulierten Gesetzmässigkeit ebenfalls ein Band aufweisen soll. Dass auch hier die Abweichungen von der normalen Absorption nur durch Zersetzungsprodukte hervorgerufen worden sind, geht bereits daraus hervor, dass das von ihnen verwendete feste Salz, ebenso wie seine Lösung, gelb waren, während sie in reinem Zustande farblos sein müssten.

Auf Grund dieser von ihnen unrichtig gedeuteten Messungen glauben

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 1747 (1908).

[2]) Diese von uns bestätigte Beobachtung gilt allerdings nur für verdünnte Nitroäthansalzlösungen (von $^1/_{10}$-norm. an). In $^1/_1$-norm. Lösungen konnten wir, gleichgültig, ob wir das isolierte Salz lösten oder Nitroäthan mit äquivalenter Menge Natronlauge versetzten, eine langsame und sehr geringe, aber momentan einsetzende Zersetzung feststellen. Man erkennt eine solche daran, dass, je nach der Schnelligkeit des Arbeitens, die Kurve bald mehr, bald weniger von der allgemeinen Absorption abweicht, indem sich allmählich ein Band ausbildet, das sich beim Stehen der Lösung noch bedeutend senkt.

Zelinsky und Rosanoff schliessen zu dürfen, dass die selektive Absorption dem von Baly als Isorrhopesis bezeichneten Schwingungszustand zuzuschreiben sei, und dass ein prinzipieller Unterschied im Charakter der Absorption von Mono- und Dinitroverbindungen nicht bestehen dürfe.

Die Isorrhopesistheorie kann heute, wenigstens in ihrer ursprünglichen Form, nicht mehr aufrecht erhalten werden. Sie hat nicht nur, wie z. B. in der Untersuchung des einen von uns über den Acetessigester[1]) gezeigt worden ist, durch zwanglosere und plausiblere Erklärungen ersetzt werden können, sondern hat auch in andern Fällen in direkten Widerspruch zu den Tatsachen geführt, wie u. a. eine gerade zum Zwecke ihres Berechtigungsnachweises von Lowry und Desch angestellte Untersuchung[2]) über den Campher und seine Derivate lehrt. Am allerwenigsten könnten jedoch die Beobachtungen der Verfasser dieser Theorie als Stütze dienen; soll doch nach ihren Versuchen die echte Nitrogruppe teils nur ein Band (Nitroäthan), teils zwei Bänder (Nitrocyklohexan), teils allgemeine Absorption aufweisen, wie beim sekundären Nitropropan, bei welch letzterem übrigens tatsächlich, wie unschwer zu erkennen ist, der typische „Sprung" vorliegt; desgleichen würden die Salze teils ein Band (Nitromethannatrium), teils allgemeine Absorption (Nitroäthannatrium) zeigen. Also statt der zur Stütze einer Theorie nötigen Gesetzmässigkeit die grösste Regellosigkeit! Bringt man aber die oben erwähnten Irrtümer der Verfasser in Abzug, wobei sich dann tatsächlich die von uns eingangs formulierte Gesetzmässigkeit der Absorption ergibt, so ist schwer einzusehen, in welcher Weise man die Isorrhopesistheorie zur Erklärung der Erscheinungen heranziehen kann, ohne mit den Tatsachen in Widerspruch zu kommen. Man muss es eben vorläufig als Tatsache hinnehmen, dass die schwach selektive Absorption der Nitroparaffine eine Funktion der an Kohlenstoff gebundenen echten Nitrogruppe ist.

Die Verfasser glauben aber sogar, ohne jedoch eigenes Material hierzu beizusteuern, bestreiten zu können, dass ein prinzipieller Unterschied im Charakter der Absorption von Mono- und Dinitroverbindungen, wie ihn schon E. P. Hedley[3]) fand, bestehe. Für die Pseudosäuren, d. i. die echten Nitrokörper (z. B. Mono-, Di- und Trinitromethan) trifft dies allerdings zu, wie unsere Untersuchung gezeigt hat; aber der denkbar schärfste Unterschied besteht zwischen den echten Säuren

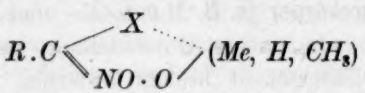
[1]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3049 (1910).
[2]) Journ. Chem. Soc. **95**, 807 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1195 (1908).

oder *aci*-Formen aus Mononitroparaffinen und denen aus Dinitro- und Trinitromethan oder allgemeiner aus Nitrokörpern mit einem negativen ungesättigten Radikal X ($X = CO$, $COOH$, $COOC_2H_5$, $CONH_2$, CN, C_6H_5). Der Beweis hierfür liegt in folgenden Tatsachen:

1. Durch Einführung einer NO_2-Gruppe in die schwach selektiv absorbierenden echten Mononitroparaffine wird die Absorption praktisch nicht verändert — also z. B. beim Übergang von Nitromethan in echtes Di- und Trinitromethan.

2. Durch Einführung einer NO_2-Gruppe in die schwach allgemein absorbierenden *aci*-Mononitroparaffine wird jedoch die Absorption in allerstärkstem Masse verändert; sie wird vertausendfacht und stark selektiv — also z. B. beim Übergang von *aci*-Nitroäthan in *aci*-Dinitroäthan.

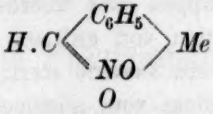
Die in einen *aci*-Nitrokörper eingeführte NO_2-Gruppe muss also andere Eigenschaften annehmen als die in einen echten Nitrokörper eingeführte; denn sonst wäre der gewaltige Unterschied in den Absorptionen von echten und *aci*-Dinitrokörpern, wie er graphisch durch die Lage der Kurven im rechten obern, bzw. linken untern Teil der Zeichenebene zum Ausdruck kommt, absolut unerklärlich. Es ist somit unbestreitbar, dass in der *aci*-Form eines Dinitrokörpers eine echte Nitrogruppe nicht mehr vorhanden ist, und es ist daher gerechtfertigt, dies auch in der Formel der Verbindung zum Ausdruck zu bringen, was am einfachsten durch die seitens der Verfasser bestrittene Annahme von Hedley, bzw. von A. Hantzsch geschehen konnte, dass die Farbigkeit der Dinitrokörper durch die Beteiligung der zweiten Nitrogruppe an der Salzbildung, also durch Auftreten „chinoider" Bindung, hervorgerufen werde. Diese Ansicht besteht nach unserer Untersuchung sogar in noch viel grösserer Allgemeinheit zu Recht, da eben auch andere negative Radikale, z. B. CO, CN, C_6H_5 usw. (in Verbindungen wie Nitromalonester, Nitroacetonitril, Phenylnitromethan), die Rolle der zweiten Nitrogruppe spielen können. Dementsprechend haben wir alle diese nicht nur in Salzen, sondern auch bisweilen in freien Säuren und in Estern existierenden Typen als „konjugierte" Acinitrokörper bezeichnet und ihnen die Nebenvalenzformel:



zuerteilt.

Zu dieser Gruppe der stark selektiv absorbierenden konjugierten *aci*-Formen gehören also auch die Salze des einzigen von Zelinsky

und Rosanoff untersuchten negativ substituierten Nitrokörpers, des Phenylnitromethans, die hiernach die Formel:



erhalten. Den Verfassern ist aber der grosse optische Effekt, den die Beteiligung der Phenylgruppe bei der Salzbildung, d. h. beim Übergang des echten Nitrokörpers in die *aci*-Form, hervorruft, völlig entgangen. Sie haben das grosse Band dieser „konjugierten" *aci*-Nitroverbindung bei $^1/_{10000}$-norm., das grundsätzlich von dem der echten Nitrogruppe bei $^1/_{10}$-norm. verschieden ist und unter Umständen, z. B. bei Dinitromethanlösungen, selbständig neben diesem auftreten kann, deshalb nicht beobachtet, weil sie nur eine einzige, und zwar eine konzentrierte Lösung gemessen haben. Da in diesem Konzentrationsgebiet die Kurve allgemeinen Verlauf zeigt, wird sie von ihnen irrtümlich für ähnlich derjenigen „einfacher" *aci*-Nitrosalze gehalten. Es bestätigt sich hierbei von neuem, dass sich Absorptionsspektra erst dann diskutieren lassen, wenn die Messung auch wirklich das ganze ultraviolette Strahlengebiet umfasst, d. h. wenn man, mit der Messung der konzentrierteren Lösung beginnend, so lange verdünnt und untersucht, bis keine Absorption mehr wahrzunehmen ist[1]).

Zusammenfassung.

Die Resultate von Zelinsky und Rosanoff stehen nach Berichtigung experimenteller Unrichtigkeiten und unhaltbarer Schlussfolgerungen im besten Einklang mit den unserigen und bestätigen die von uns gefundenen Gesetzmässigkeiten in der Absorption der Nitrokohlenwasserstoffe, die sich kurz so formulieren lassen:

1. Die echte Nitrogruppe absorbiert schwach selektiv bei hoher Konzentration ($^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-norm.).

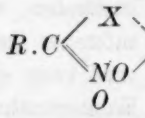
2. Die einfache *aci*-Nitrogruppe absorbiert etwa gleich schwach, aber allgemein.

3. Die „konjugierte" *aci*-Nitrogruppe absorbiert sehr stark selektiv in sehr grosser Verdünnung ($^1/_{10000}$-norm.).

Insbesondere haben wir gegenüber der Behauptung, dass „ein

[1]) Wenn, wie auch die Verfasser anführen, Hedley im Gegensatz zu Baly für Nitromethan kein Band beobachtet hat, so erklärt sich dies ebenfalls lediglich aus der Nichtbefolgung dieser Regel, da das kleine Band der echten Nitrokörper erst in konzentrierterer Lösung auftritt.

prinzipieller Unterschied im Charakter der Absorption von Mono- und Dinitroparaffinen nicht bestehen dürfe", bewiesen, dass durch Einführung weiterer NO_2-Gruppen und überhaupt ungesättigt-negativer Radikale zwar die Absorption von echten Nitrokörpern kaum, wohl aber die von *aci*-Nitrokörpern äusserst stark, bis zum 1000fachen Betrag, zunimmt, und ausserdem vom allgemeinen zum stark selektiven Charakter übergeht. Will man nicht überhaupt auf eine formelle Deutung dieser optischen Verschiedenheit verzichten, so wird man die unzweifelhaft nachgewiesene Beteiligung der zweiten Nitrogruppe (allgemein des negativen Radikals) an der Salzbildung am besten mittels einer Nebenvalenzformel veranschaulichen:



$(X = NO_2,\ CO,\ CN,\ C_6H_5$ u. ä.).

Die so formulierte „konjugierte" *aci*-Nitrogruppe ist also durch Charakter und Stärke der Absorption grundsätzlich von der durch negative Radikale nicht beeinflussten „einfachen" *aci*-Nitrogruppe $C{:}NOOMe$ verschieden.

Auf Grund dieses einfachen Zusammenhangs zwischen dem jeweiligen Zustand der Nitrogruppe und ihrer Absorption gibt die Absorptionsmethode, wie in unserer ersten Publikation näher ausgeführt ist, ein vorzügliches Mittel zur Konstitutionsbestimmung von Nitrokörpern.

Kryoskopische Präzisionsmessungen. I.

Nitrate einwertiger Metalle.

Von

W. A. Roth - Greifswald.

(Eingegangen am 15. 2. 12.)

Die Diskussion über die kryoskopischen Daten von Cäsiumnitrat [Washburn-McInnes und W. Biltz[1])] veranlasst mich, einige ältere Zahlen zu publizieren, welche, wie ich glaube, die Gültigkeit oder Nichtgültigkeit des einfachen Massenwirkungsgesetzes für dieses Salz entscheiden. Ich habe die Daten vor Jahren bei der Fortsetzung meiner Habilitationsarbeit[2]) bestimmt. Die Untersuchung ist damals aus äussern Gründen nicht abgeschlossen und daher nicht publiziert worden. Doch kann das Material, da es mit möglichster physikalischer und chemischer Exaktheit gewonnen worden ist, vielleicht trotz seiner fragmentarischen Form von Nutzen sein. Daten für Kalium-, Natrium- und Silbernitrat schliessen sich an, ferner später einige Untersuchungen von Säuren und Nichtelektrolyten.

Mit Absicht trete ich nicht in die vollständige Diskussion aller vorliegenden Daten für die Depressionen von Nitraten ein, sondern vergleiche meine Zahlen nur mit den Ergebnissen solcher Arbeiten, die ich für wirklich genau halte.

Auch möchte ich die vielen zur Erklärung der Anomalität aufgestellten Hypothesen und empirischen Gleichungen nicht in extenso diskutieren und auch den Vergleich der kryoskopischen und der Leitfähigkeitsdaten unterlassen.

Die Verhältnisse sind — das geht wohl aus meinen Zahlen hervor — auch bei den als verhältnismässig einfach geltenden Nitraten der einwertigen Metalle mannigfaltiger, als man auf den ersten Blick glauben könnte. Eine quantitative Deutung aller Einzelheiten vermag ich nicht zu geben, nur eine qualitative, durch andere Eigenschaften der Salze gestützte. Vielleicht aber hilft das Versuchsmaterial und seine rechnerische Behandlung, das Interesse an der immer noch ungelösten

[1]) Z. f. Elektroch. **17**, 503 (1911) und **18**, 49 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 539 (1903).

Frage, woher die Anomalität der starken Elektrolyte rührt, wieder zu beleben.

Da die frühere Publikation weit zurückliegt, seien folgende Bemerkungen über meine Versuchsanordnung vorausgeschickt. Ich benutzte, da die Genauigkeit — wie bei allen thermischen Messungen — mit der angewandten Substanzmenge steigt, stets 900 ccm Flüssigkeit, die sich in einem Jenaer Literbecherglas befanden. Dieses stand, durch dicke Korke isoliert, in einem doppelwandigen Kessel, der ganz in das Kältebad eingetaucht war. Sein Deckel trug für das Beckmannthermometer, das Rührwerk und zum Hinein- und Hinauspipettieren drei verschliessbare Aufsätze, die allein aus dem Kältebad herausragten. Das Thermometer (von C. Richter, Berlin) war ein besonders gutes, von der P.T.R. bei 0° eingehend auf Kaliberfehler und Gradwert untersuchtes Exemplar mit so feiner Teilung, dass man leicht mittels eines Fernrohrs mit Okularmikrometer 0·0002° abschätzen konnte; doch ist die vierte Dezimale ausschliesslich Rechnungsstelle.

Die Abkühlungskonstante des Systems wurde öfters für verschiedene Hubhöhen des Rührers bestimmt, ebenso die Geschwindigkeit, mit der sich die Gleichgewichtstemperatur nach dem Einimpfen von Eis in die verschieden stark unterkühlten Flüssigkeiten einstellte. Die Konstanten der Nernst-Abeggschen Korrektionsformel[1]) waren also hinreichend genau bekannt [Δ je nach Hubhöhe 0·37—0·44°, $K = 0{\cdot}0036—0{\cdot}0040$, K bei mässiger Unterkühlung ca. 7 mal so gross als diese, aber deutlich von der Grösse der Eisoberfläche abhängig[2])]. Durch Verwendung nicht zu kalter Aussenbäder und grosser Eismengen wurde die Korrektur stets klein gehalten; sie übersteigt selten $\pm$ 0·0015°. Als Lösungsmittel diente Kahlbaums Leitfähigkeitswasser, dessen Gefrierpunkt meist vor und nach jeder Lösung, stets aber mindestens zweimal täglich in derselben Weise wie die Gefriertemperaturen der Lösungen bestimmt wurde.

Ein kleiner Heissluftmotor besorgte (bei konstanter Hubzahl) die Durchrührung des Aussenbades und namentlich der Gefrierlösung, sowie eine stets sanfte, seitliche Erschütterung des Thermometers. Der Innenrührer — nächst dem Thermometer bei thermischen Präzisionsmessungen das Wichtigste — bestand aus stark vergoldeter Feinsilber-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 683 (1899).

[2]) Als sich z. B. bei einem Versuch mit einer konzentriertern Lösung, wo das Aussenbad etwas zu kalt war, aber sich viel schaumiges Eis ausgeschieden hatte, das Eis einmal infolge des Rührens zu Kugeln zusammenballte, sank die scheinbare Gefriertemperatur sofort um einige Tausendstelgrad!

gaze; zwei übereinander angeordnete und versteifte Siebböden liessen in der Mitte Raum für das Thermometer. Da sich das Eis beim Einimpfen hauptsächlich in den Maschen des bewegten Rührers bildete, wurde im Grunde mit dem Eise selbst durchgerührt, und eine ausgezeichnete Konstanz der Gefriertemperatur erzielt. Die einzelnen Ablesungen differierten selten um 0·0004°. Nur bei den konzentriertesten Lösungen war ein deutlicher Gang zu erkennen; darum wurden nur wenige Ablesungen vorgenommen und schnell eine Probe mit der (vorher gekühlten) Filtrierpipette herausgenommen und nach dem Auffüllen mit Wasser oder Lösung ein neuer Versuch mit einer benachbarten Konzentration angeschlossen. Bei verdünnten Lösungen liess ich den Motor vor der ersten Ablesung etwa eine halbe Stunde gehen und las dann im Verlauf einer viertel bis einer halben Stunde fünfmal ab. Die mit dem Eis im Gleichgewicht befindliche Lösung wurde stets mindestens zweimal analysiert. Die Alkalinitrate wurden durch Eindampfen und Erhitzen des Rückstands bis gerade zum Beginn des Schmelzens bestimmt; Nitrit, auf das mehrfach geprüft wurde, wurde nie gefunden. Silbernitrat wurde teils titrimetrisch nach Volhard bestimmt, zum Teil wurde es auch als Jodsilber gefällt und im Goochtiegel gewogen. Stehen nur kleine Mengen Silbersalz zur Verfügung, so hat man bei der Fällung als AgJ den doppelten Vorteil des grossen Molekulargewichts und der praktisch vollständigen Unlöslichkeit, so dass man mit heissem Wasser auswaschen kann. Alle Einzelanalysen gaben durchweg fast identische Werte.

Das $CsNO_3$ war aus $CsCl$ Merck purissimum durch Umsetzung mit $AgNO_3$ gewonnen. Es war vollständig chlorfrei[1]), wie auch die andern Alkalinitrate, die aus bestem Kahlbaumschen Material durch Umkristallisieren dargestellt waren. Das $AgNO_3$ — von der Gold- und Silberscheideanstalt — wurde ohne weitere Reinigung benutzt.

In den folgenden Tabellen bedeuten die Überschriften:

M Molgewicht,
p g Substanz in 100 g Lösung,
n g-Mol in 1000 g Wasser,
Δ Gefrierpunktserniedrigung,
ME Molekulare Erniedrigung,

[1]) Bei meinem $CsNO_3$ war das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Nitrats und dem des äquivalenten Sulfats = 1·0798 statt 1·0773. Das $CsCl$, mein Ausgangsmaterial, hat Jahn [Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 139 (1905)] analysiert; er fand das Verhältnis von $Cs_2SO_4 : 2AgCl$ zu $1{\cdot}266_5$, während sich mit den jetzt angenommenen Atomgewichten 1·2618 berechnet.

γ Dissociationsgrad, mit der theoretischen Erniedrigung 1·858°[1]) berechnet,

DK Dissociationskonstante.

Bei benachbarten Konzentrationen, namentlich wenn die Lösungen verdünnt waren, wurden mehrere Werte kombiniert.

Tabelle 1.

$CsNO_3$. $M = 194{\cdot}82$.

p	n	Δ	ME	Mittel n	Mittel Δ	Mittel ME abgerundet	γ	DK
0·5371	0·02772	0·0950°	3·43°					
0·5720	0·02953	0·1023	$3{\cdot}46_5$	0·02936	0·1014°	3·45°	$0{\cdot}85_7$	0·15
0·5971	0·03083	0·1068	$3{\cdot}46_5$					
0·6788	0·03508	0·1208	$3{\cdot}44_5$	0·03508	0·1208	$3{\cdot}44_5$	$0{\cdot}85_4$	$0{\cdot}17_5$
0·8121	0·04203	0·1428	$3{\cdot}39_8$	0·04340	0·1478	$3{\cdot}40_5$	$0{\cdot}83_2$	0·18
0·8644	0·04476	0·1527	3·41					
1·037	0·05379	0·1810	$3{\cdot}36_5$	0·05530	0·1860	$3{\cdot}36_5$	$0{\cdot}81_1$	0·19
1·095	0·05681	0·1910	$3\,36_2$					
1·275	0·06629	0·2215	$3{\cdot}34_1$	0·06629	0·2215	3·34	$0{\cdot}79_8$	0·21
1·447	0·07536	0·2506	$3{\cdot}32_5$	0·07536	0·2506	$3{\cdot}32_5$	$0{\cdot}79_0$	$0{\cdot}22_5$
1·619	0·08447	0·2796	$3{\cdot}31_0$	0·08447	0·2796	3·31	$0{\cdot}78_1$	$0{\cdot}23_5$
2·069	0·1084	0·3547	$3{\cdot}27_3$	0·1090	0·3566	$3{\cdot}27_5$	$0{\cdot}76_3$	0·27
2·089	0·1095	0·3584	$2{\cdot}27_3$					

In der folgenden Tabelle sind die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen und die aus ihnen abgeleiteten Dissociationskonstanten nach steigenden Normalitäten zusammengestellt, wie sie W. Biltz und J. Meyer[2]), der Verfasser und Washburn und Mc Innes gefunden haben. Als theoretischer Wert der molekularen Erniedrigung ist stets 1·858° (siehe oben) benutzt (vgl. Tabelle 2, S. 603).

Die Zusammenstellung zeigt, dass sich Washburns Werte für die höhern Konzentrationen vorzüglich an meine Zahlen anschliessen, während die Daten für die beiden verdünntesten Lösungen etwas herausfallen, und zwar nach verschiedenen Seiten. Vergleicht man meine Werte mit Washburns Interpolationsformel, so sind die von mir gefundenen Depressionen durchweg um 0·002—0·004° grösser. Da die Formel für verdünnte Lösungen vollständig versagen muss, erübrigt sich wohl ein weiteres Eingehen auf sie. Washburns Depression für die verdünnteste Lösung scheint mir um 0·002° zu gross zu sein. Es ist ein sonderbarer Zufall, dass gerade dieser aus der Reihe herausfallende Wert W. Biltz' Anschauung, $CsNO_3$ folge dem Massenwirkungs-

[1]) Roth, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 441 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 218 (1902).

Tabelle 2.

$CsNO_3$.

W. Biltz und *J. Meyer*			*Roth*			*Washburn* und *Mc Innes*		
n	*ME*	*DK*	*n*	*ME*	*DK*	*n*	*ME*	*DK*
0·00766	$3·6_5°$	0·20						
0·01940	$3·6_1$	0·30				0·0185	$3·6_2°$	0·32
			0·02936	3·45°	0·15			
			0·03508	$3·44_5$	$0·17_5$			
0·04648	$3·5_3$	0·38	0·04340	$3·40_5$	0·18			
			0·05530	$3·36_5$	0·19	0·0525	3·31	0·15
			0·06629	3·34	0·21			
			0·07536	$3·32_8$	$0·22_5$			
			0·08447	3·31	$0·23_5$			
0·09884	3·34	0·31	0·1090	$3·27_5$	0·27			
						0·1296	$3·22_5$	0·27
0·1421	3·24	0·30						
						0·1595	3·17	0·26
						0·1855	$3·13_5$	0·28
0·2100	3·15	0·33				0·2169	3·07	0·27
						0·2729	3·02	0·28
						0·2816	$3·02_5$	0·30
0·2987	3·04	0·33				0·3212	2·95	0·27
0·3861	2·91	0·28				0·4148	2·90	0·30
0·4339	2·92	0·33				0·4370	2·87	0·28
							Mittel	0·275

gesetz genau, auf das beste unterstützt. Bei Washburns zweiter Lösung scheint ein etwa ebenso grosser Fehler nach der entgegengesetzten Seite vorzuliegen. Da beide Differenzen Washburns Fehlergrenzen nicht überschreiten und überdies nach verschiedenen Richtungen gehen, der Anschluss bei Washburns dritter Lösung aber sehr gut ist, kann man sagen, dass sich unsere Versuchsreihen gegenseitig aufs beste unterstützen und ergänzen. Die moderne bequeme Gleichgewichtsmethode ist also mit der früher allein angewendeten Rührmethode — ceteris paribus — gleichwertig. Die Hauptbedingung bei beiden ist: Gegenwart von viel Eis und sorgfältige Analyse der Gleichgewichtslösung.

Erheblich wichtiger ist der zweite Schluss aus den beiden Zahlenreihen. Das Massenwirkungsgesetz gilt für die verdünntesten der untersuchten $CsNO_3$-Lösungen nicht! Vielmehr sind W. Biltz und J. Meyers Werte, die zu diesem Schluss geführt hatten, durchweg zu hoch, anscheinend weil die Konzentration der gefrorenen Lösung nicht bestimmt wurde, und weil mit zu geringer Eismenge und Menge Lösung gearbeitet wurde. Es ist ja lange bekannt, dass die gewöhnlichen Fehlerquellen stets zu grosse Depressionen finden lassen.

Für die konzentriertern Lösungen zwischen 0·1 und 0·44-norm. ergibt sich allerdings nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz eine sehr gute Konstanz (Mittelwert 0·275). Da das Gesetz aber für verdünntere Lösungen, die sich doch noch recht genau untersuchen lassen, vollständig versagt, vielmehr sich wie für alle andern Salze mit der Konzentration ansteigende „Konstanten" ergeben, kann jene Konstante 0·275 unmöglich als die Dissociationskonstante angesprochen werden. Wäre $CsNO_3$ löslicher, so würde die „Konstante" 0·275 für höhere Konzentrationen voraussichtlich wie für KNO_3 wieder absinken. Die — allerdings etwas hypothetische — Erklärung möchte ich erst beim KNO_3 geben. Jedenfalls scheint mir die Konstanz sekundären Ursprungs zu sein, und ich möchte nicht wie W. Biltz von 0·275 als der Massenwirkungskonstante und von Anomalien in verdünntern Lösungen sprechen. Eher glaube ich, dass der Wert 0·15, der sich aus der Depression der verdünntesten Lösung berechnet, der wirklichen Massenwirkungskonstante nahekommt und alle höhern, konstanten und nichtkonstanten Werte durch Anomalien zu erklären sind.

W. Biltz' Hypothese, dass das $CsNO_3$ das am wenigsten hydratisierte Salz (besser eines der am wenigsten . . .) sei, wird dadurch, dass jene Konstante ihres Nimbus beraubt wird, kaum tangiert. Nach Riesenfeld und Reinhold[1]) sind allerdings die Halogenionen weniger stark hydratisiert als das NO_3'-Ion (rund 20 H_2O gegen 25!), doch habe ich gegen die dort angegebenen Zahlen für die kompliziertern Ionen kleine Bedenken. Für $Cs^{\cdot}$ berechnet sich aus der Ionengeschwindigkeit eine Hydratation mit 19 Molen H_2O, für $K^{\cdot}$ 22, für $Rb^{\cdot}$ ebenfalls 19, für alle andern Kationen (bis auf $H^{\cdot}$) erheblich mehr. Zwischen $Cs^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ besteht also nur ein geringer Unterschied. Nach meinen Versuchen ähnelt das KNO_3 dem $CsNO_3$ kryoskopisch durchaus. Eine Ausnahmestellung nimmt also das $CsNO_3$ auch nach meiner Ansicht nicht ein. Zwischen $CsNO_3$ und $RbNO_3$ erwarte ich bei genauer Messung an verdünnten Lösungen ($n < 0{\cdot}1$) sehr geringe Unterschiede. Leider konnte ich meine Absicht, das Salz zu untersuchen, nicht ausführen; denn alle mir zur Verfügung stehenden *Rb*-Präparate erwiesen sich bei der Analyse als so kaliumhaltig, dass eine Reinigung aussichtslos erschien.

Bei Kaliumnitrat habe ich erheblich mehr Einzellösungen untersucht als bei $CsNO_3$, so dass zur Berechnung der „Dissociationskonstanten" fast stets das Mittel aus mehrern benachbarten Werten genommen wurde. Die nebeneinander aufgeführten Lösungen sind meist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 685 (1909).

mit verschiedenen Präparaten hergestellt und zu verschiedenen Zeiten untersucht worden. Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen sind ausser bei den beiden verdünntesten Lösungen immer ein wenig grösser als bei $CsNO_3$. Der Grund dafür liegt wohl eher in der grössern Hydratation des Kations als in einer stärkern Dissociation des Salzes. Bei den beiden verdünntesten Lösungen ist kein Unterschied mehr gegen $CsNO_3$ zu bemerken. Vielleicht haben wir es hier mit der wirklichen Konstante oder einem ihr nahekommenden Wert zu tun. Denn die wahren Dissociationskonstanten müssen für so ähnliche Salze aus den stärksten einwertigen Basen und Säuren gleich sein.

Tabelle 3.

KNO_3. $M = 101{\cdot}11$.

p	n	Δ	ME	Mittel n	Mittel Δ	Mittel ME	γ	DK
0·1881	0·01864	0·0652°	3·50°					
0·1928	0·01911	0·0668	3·50	0·01901	0·0664°	3·50°	0·89	0·14
0·1946	0·01929	0·0673	3·49					
0·2930	0·02906	0·1006	3·46					
0·3088	0·03063	0·1058	$3{\cdot}45_5$	0·03033	0·1047	3·45	$0{\cdot}85_7$	$0{\cdot}15_5$
0·3154	0·03129	0·1076	3·44					
0·4770	0·04740	0·1625	$3{\cdot}42_8$					
0·4803	0·04773	0·1639	$3{\cdot}43_4$	0·04799	0·1645	3·43	$0{\cdot}84_6$	$0{\cdot}22_5$
0·4914	0·04884	0·1672	$3{\cdot}42_5$					
0·5672	0·05642	0·1936	3·43					
0·5885	0·05855	0·2000	$3{\cdot}41_5$	0·05826	0·1993	3·42	$0{\cdot}84_1$	0·26
0·5910	0·05880	0·2006	3·41					
0·5955	0·05925	0·2029	$3{\cdot}42_5$					
0·6938	0·06910	0·2349	3·40	0·06910	0·2349	3·40	0·83	0·28
0·7499	0·07403	0·2510	$3{\cdot}39_5$					
0·7498	0·07472	0·2529	$3{\cdot}38_5$	0·07468	0·2528	$3{\cdot}38_5$	$0{\cdot}82_2$	$0{\cdot}28_5$
0·7554	0·07528	0·2544	3·38					
0·8267	0·08245	0·2779	3·37					
0·8597	0·08576	0·2896	3·38	0·08595	0·2896	3·37	$0{\cdot}81_4$	$0{\cdot}30_5$
0·8983	0·08965	0·3013	3·36					
1·046	0·1045	0·3458	3·31					
1·078	0·1078	0·3565	$3{\cdot}30_5$	0·1088	0·3603	3·31	$0{\cdot}78_2$	$0{\cdot}30_5$
1·110	0·1110	0·3685	3·32					
1·120	0·1120	0·3706	3·31					
1·158	0·1159	0·3779	3·26	0·1239	0·4033	$3{\cdot}25_5$	$0{\cdot}75_3$	0·28
1·315	0·1318	0·4287	$3{\cdot}25_5$					
1·503	0·1509	0·4864	$3{\cdot}22_5$					
1·514	0·1520	0·4900	$3{\cdot}22_5$	0·1516	0·4893	$3{\cdot}22_5$	$0{\cdot}73_6$	0·31
1·516	0·1522	0·4915	3·23					
1·743	0·1754	0·5595	3·19	0·1771	0·5640	$3{\cdot}18_5$	$0{\cdot}71_4$	$0{\cdot}31_5$
1·775	0·1787	0·5685	$3{\cdot}18_1$					

p	n	Δ	ME	Mittel n	Δ	ME	γ	DK
1·975	0·1993	0·6277°	$3{\cdot}15_0$°					
2·066	0·2086	0·6533	$3{\cdot}13_2$	0·2069	0·6507°	$3{\cdot}14_5$°	$0{\cdot}69_8$	$0{\cdot}32_5$
2·068	0·2088	0·6546	$3{\cdot}13_5$					
2·088	0·2109	0·6670	$3{\cdot}16_3$					
2·127	0·2149	0·6763	$3{\cdot}14_7$					
2·166	0·2190	0·6882	$3{\cdot}14_2$	0·2179	0·6843	$3{\cdot}14_1$	$0{\cdot}69_0$	$0{\cdot}33_5$
2·173	0·2197	0·6885	$3{\cdot}13_4$					
2·267	0·2294	0·7139	$3{\cdot}11_2$					
2·402	0·2434	0·7578	$3{\cdot}11_3$	0·2404	0·7469	$3{\cdot}11_1$	$0{\cdot}67_4$	$0{\cdot}33_5$
2·441	0·2475	0·7690	$3{\cdot}10_7$					
2·561	0·2599	0·8016	$3{\cdot}08_4$	0·2709	0·8339	$3{\cdot}07_9$	$0{\cdot}65_8$	$0{\cdot}34_5$
2·769	0·2819	0·8662	$3{\cdot}07_3$					
3·151	0·3218	0·9738	$3{\cdot}02_6$					
3·260	0·3333	1·0041	$3{\cdot}01_3$	0·3299	0·9949	$3{\cdot}01_6$	$0{\cdot}62_3$	0·34
3·271	0·3345	1·0067	$3{\cdot}01_6$					

Also auch für KNO_3 berechnet sich für mittlere Konzentrationen eine Art von Dissociationskonstanten, nur in einem kleineren Bereich als bei $CsNO_3$. Man wird den Sachverhalt am besten so schildern: Das Ansteigen der „Konstanten" erfolgt an ein paar Stellen — etwa zwischen 0·07- und 0·12-norm. und zwischen 0·2- und 0·33-norm. — so langsam, dass es durch die unvermeidlichen Versuchsfehler verdeckt wird.

Interessant ist der Vergleich meiner Daten mit denen von Loomis[1]), der bisher die umfangreichste und, wie ich glaube, zuverlässigste Messungsreihe publiziert hat, sowie mit den Daten von Jones, Barnes und Hyde[2]). Sie müssen auf die Raoultsche Normalität umgerechnet werden, was nach den Dichtebestimmungen von Grüneisen[3]) leicht und sicher geht (vgl. Tabelle 4, S. 607).

Die Übereinstimmung mit meinen Werten ist fast überall sehr gut; nur in der verdünntesten Lösung scheint Loomis eine zu kleine Depression gefunden zu haben. Ersetzt man den ersten Wert von Jones, Barnes und Hyde durch meinen für eine ganz ähnliche Konzentration erhaltenen, so scheint sich sogar in dem erheblich grössern Bereich von 0·2- bis 0·5-norm. eine ziemlich gute „Massenwirkungskonstante" zu berechnen. Dieser kommt selbstverständlich keine einfache theoretische Bedeutung zu. Man hat es wie beim $CsNO_3$, nur mit einem

[1]) Wied. Ann. 57, 504 (1896).

[2]) Amer. Chem. Journ. 27, 29 (1902). Diese Daten scheinen mir richtiger als die nicht unerheblich höhern von Jones und Getman in Hydrates in aq. sol. S. 44.

[3]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl.

Tabelle 4.

KNO_3. I: Loomis; II: Jones, Barnes, Hyde.

	g-Mol / Liter	d_4^{18} interpoliert	g-Mole / 1000 g H_2O	Λ	ME	γ	DK	DK Roth
I	0·0100	0·9992	$0·0100_2$	0·0346°	3·46°	0·86	0·05*	
	0·0200	1·0000	$0·0200_4$	0·0703	3·51	0·89	0·14	0·14
	0·0250	1·0004	$0·0250_5$	0·0865	3·45	0·85	0·12	0·15
	0·0500	1·0018	$0·0501_6$	0·1705	3·40	0·83	0·20	0·24
	0·1000	1·0050	0·1005	0·3314	3·298	$0·77_5$	0·27	0·30
	0·2000	1·0113	0·2018	0·6388	3·166	$0·70_4$	0·34	0·33
II	0·250	1·0154	$0·252_5$	0·771	$3·05_3$	$0·64_4$	$0·29_5$*	0·34
	0·500	1·0301	$0·510_2$	1·470	$2·88_1$	$0·55_1$	$0·34_5$	
	0·750	1·0454	$0·773_5$	2·107	$2·72_4$	$0·46_1$	$0·31_5$	
	1·000	1·0602	$1·04_3$	2·656	$2·54_7$	$0·37_0$	$0·22_5$	

* Wohl fehlerhaft.

höhern, also der theoretischen Behandlung weiter entrückten Konzentrationsbereich, mit einer nicht sicher bekannten, sekundären Erscheinung zu tun, die sich über die bei niedrigen Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz störende — ebenfalls nicht sicher bekannte — Erscheinung superponiert, sie auf einer gewissen Strecke kompensiert und so eine „Pseudokonstanz" vortäuscht[1]). Denn bei noch höhern Konzentrationen nimmt die „Konstante" nach den Zahlen der amerikanischen Forscher wieder ab.

Um welche Erscheinungen handelt es sich nun hier? Die einfachste Erklärung scheint mir folgende: Die nunmehr wohl allgemein als vorhanden anerkannte Hydratation der Ionen bewirkt in erster Linie jenes Ansteigen der „Konstanten"; das Vorhandensein von Doppelmolekülen, die ja in konzentriertern Lösungen in grösserer Menge vorhanden sein können als in verdünnten, arbeitet jenem Anstieg entgegen.

Die Existenz von Doppelmolekülen in Lösung[2]) ist auf Grund von andern als kryoskopischen Daten schwerer zu beweisen als die Hydratation der Ionen. Doch dürfte die Existenz von Polyjodiden, Polynitraten, auch Polysulfiden usw., die ja speziell für Cäsium, Rubidium und Kalium, namentlich für Cäsium charakteristisch sind, das Vorhandensein von Nebenvalenzen bei diesen Alkalimetallen sicherstellen[3]). Die Existenz

[1]) In Wahrheit dürfte ein flaches Maximum vorliegen!

[2]) Im geschmolzenen Zustand scheinen fast alle Salze associiert zu sein; doch kann es sich dabei (nach Lorenz) um die Bildung von Komplexen handeln, die den Ionenhydraten entspricht („Solvatation").

[3]) Herr Kollege Koppel-Berlin war so freundlich, mich auf einige dieser

von Nebenvalenzen muss aber die Bildung von Doppelmolekülen begünstigen. Namentlich bei Cäsium erhält man Doppelsalze, die z. B. das Natrium nicht gibt. Besonderes Gewicht lege ich auf das Vorhandensein von festen Polynitraten beim *Cs*, *Rb* und *K*, die beim *Na* fehlen. Näheres siehe beim $NaNO_3$. Da beim Stickstoff Restvalenzen vorhanden sind, erscheint also die Bildung von Komplexen wie $\begin{matrix} Cs & - & NO_3 \\ \vdots & & \vdots \\ NO_3 & - & Cs \end{matrix}$ leicht möglich.

Beim $CsNO_3$ ist die Hydratation geringer als beim KNO_3, also ist das Cäsiumsalz scheinbar normaler, und seine „Konstante" etwas kleiner. Man sieht aber, dass das $CsNO_3$ keine Ausnahmestellung einnimmt.

Quantitativ darstellen lassen sich die Verhältnisse meiner Meinung nach zurzeit noch nicht. Denn wenn obige Anschauung richtig ist, müssten zu einer quantitativen Beschreibung ausser den Hydratationsgraden der Ionen (und des nichtdissociierten Anteils?) mindestens drei Gleichgewichtskonstanten bekannt sein: die wahre Dissociationskonstante, die Hydratationskonstante, die das Gleichgewicht zwischen Ionenhydraten und Wasser regelt, und die Associationskonstante! Wie kompliziert solche Rechnungen werden, zeigen ja Goebels interessante Arbeiten[1]). Die folgende Tabelle 5 gibt die Resultate mit Natriumnitrat, die ebenfalls mit verschiedenen Präparaten und zu verschiedenen Zeiten gewonnen worden sind.

Tabelle 5.

$NaNO_3$. $M = 85{\cdot}11$.

p	n	Δ	ME	Mittel n	Mittel Δ	Mittel ME	γ	DK
0·1916	0·02258	0·0800°	3·54°					
0·1968	0·02319	0·0817	3·53	0·02317	0·0817°	3·53°	0·90	0·19
0·1981	0·02335	0·0821	3·52					
0·2000	0·02357	0·0831	3·53					
0·2283	0·02692	0·0949	3·53	0·02794	0·0982	$3{\cdot}52_5$	$0{\cdot}89_7$	0·22
0·2457	0·02897	0·1015	3·52					
0·2574	0·03036	0·1074	3·54	0·03116	0·1099	$3{\cdot}52_5$	$0{\cdot}89_7$	$0{\cdot}24_5$
0·2710	0·03196	0·1123	3·51					
0·3004	0·03544	0·1246	$3{\cdot}51_5$	0·03553	0·1249	$3{\cdot}51_5$	$0{\cdot}89_2$	0·26
0·3018	0·03561	0·1252	$3{\cdot}51_5$					
0·3054	0·03604	0·1270	$3{\cdot}52_5$					
0·3153	0·03721	0·1293	$3{\cdot}47_5$	0·03747	0·1313	$3{\cdot}50_5$	$0{\cdot}88_6$	0·26
0·3318	0·03916	0·1377	$3{\cdot}51_5$					

Verbindungen und die einschlägige Literatur hinzuweisen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

[1]) Z. B. Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 244 (1911), wo übrigens auch bei Essigsäure meine Werte vollständig mit Loomis' zusammengehen!

p	n	Δ	ME	Mittel n	Mittel Δ	Mittel ME	γ	DK
0·3826	0·04518	0·1568°	3·47°					
0·3861	0·04559	0·1592	3·49	0·04554	0·1585°	3·48°	$0·87_4$	$0·27_5$
0·3882	0·04584	0·1594	3·48					
0·4178	0·04935	0·1712	3·47					
0·4329	0·05114	0·1759	3·44	0·05128	0·1771	$3·45_5$	$0·86_0$	0·27
0·4509	0·05335	0·1841	3·45					
0·5187	0·06133	0·2126	$3·46_5$	0·06145	0·2124	$3·45_5$	$0·86_0$	$0·32_5$
0·5207	0·06157	0·2121	$3·44_5$					
0·5433	0·06426	0·2204	3·43					
0·5491	0·06495	0·2227	3·43	0·06547	0·2246	3·43	$0·84_6$	$0·30_5$
0·5679	0·06719	0·2308	$3·43_5$					
0·6115	0·07237	0·2498	3·45					
0·6224	0·07367	0·2524	$3·42_5$	0·07330	0·2521	3·44	$0·85_1$	$0·35_5$
0·6239	0·07386	0·2540	3·44					
0·6374	0·07546	0·2596	3·44	0·07678	0·2637	$3·43_5$	$0·84_9$	$0·36_5$
0·6595	0·07809	0·2677	3·43					
0·7331	0·08687	0·2975	$3·42_5$	0·09048	0·3092	3·42	$0·84_1$	$0·40_5$
0·7935	0·09409	0·3209	3·41					
0·8363	0·09921	0·3394	3·42					
0·8419	0·09988	0·3411	$3·41_5$	0·09990	0·3412	$3·41_5$	$0·83_8$	$0·43_5$
0·8480	0·1006	0·3431	3·41					
1·263	0·1505	0·5049	$3·35_5$					
1·272	0·1516	0·5092	3·36	0·1519	0·5095	$3·35_5$	$0·80_8$	0·51
1·288	0·1535	0·5144	3·35					
1·549	0·1849	0·6128	$3·31_5$					
1·612	0·1925	0·6402	$3·32_5$	0·1906	0·6318	$3·31_5$	$0·78_4$	0·54
1·626	0·1944	0·6424	$3·30_5$					
1·652	0·1976	0·6532	3·304	0·2043	0·6748	$3·30_2$	$0·77_7$	$0·55_5$
1·762	0·2110	0·6963	3·300					
1·837	0·2202	0·7261	3·298	0·2257	0·7429	$3·29_3$	$0·77_2$	0·59
1·927	0·2311	0·7596	3·287					
2·045	0·2456	0·8034	3·271	0·2519	0·8230	$3·26_7$	$0·75_8$	0·60
2·148	0·2582	0·8426	3·263					
2·292	0·2759	0·8999	3·262	0·2798	0·9123	$3·26_3$	$0·75_6$	$0·65_5$
2·354	0·2836	0·9247	3·261					
2·407	0·2901	0·9452	3·258	0·2947	0·9585	$3·25_4$	$0·75_1$	0·66
2·480	0·2992	0·9718	3·249					
2·527	0·3050	0·9898	3·245	0·3070	0·9956	$3·24_5$	$0·74_7$	$0·67_5$
2·557	0·3089	1·0013	3·244					
2·658	0·3212	1·0412	3·242	0·3212	1·0412	$3·24_2$	$0·74_5$	0·70

Die molekularen Erniedrigungen liegen also durchweg noch höher als bei KNO_3, sicher weil das $Na^{\cdot}$-Ion noch stärker hydratisiert ist als das $K^{\cdot}$-Ion[1]). Eine Konstanz der Massenwirkungskonstante" ist nirgends

[1]) Vgl. Riesenfeld und Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 685 (1909).

mehr zu bemerken. Gerade in demjenigen Gebiet, wo sich für KNO_3 eine ungefähre Konstanz ergab, liegen zahlreiche Einzelwerte vor. Es zeigt sich wohl eine kleine Schwankung, die ihre Ursache aber sicher nur in Versuchsfehlern hat.

Auch bei diesem Salz ist ein Vergleich meiner Werte mit den sich über ein grösseres Konzentrationsintervall erstreckenden Versuchsreihen von Loomis und Jones, Barnes, Hyde (loc. cit.) von Interesse. Über die Umrechnung gilt wieder das bei KNO_3 Gesagte.

Tabelle 6.

$NaNO_3$. I: Loomis; II: Jones, Barnes, Hyde.

	$\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$	d_4^{18}	$\frac{\text{g-Mol}}{1000\,\text{g}\ H_2O}$	Δ	ME	γ	DK	DK Roth
I	0·01	0·9993	$0·0100_2$	0·0355°	$3·5_4°$	$0·90_5$	0·09	
	0·02	0·9998	$0·0200_4$	0·0690	$3·44_8$	$0·85_3$	0·10	< 0·19
	0·025	1·0001	$0·0250_5$	0·0866	$3·45_7$	$0·86_1$	0·13	0·21
	0·050	1·0016	$0·0501_4$	0·1722	$3·43_4$	$0·84_8$	0·24	0·27
	0·100	1·0046	0·1004	0·3428	$3·41_4$	$0·83_7$	0·43	0·44
	0·200	1·0102	0·2010	0·6689	$3·33_9$	$0·79_4$	0·61	0·56
II	0·250	1·0130	$0·252_1$	0·839	$3·32_8$	$0·79_1$	0·76	0·60
	0·500	1·0271	0·5091	1·621	$3·18_4$	$0·70_8$	0·87	> 0·70
	1·000	1·0544	1·0316	2·150	$3·05_4$	$0·64_4$	1·20	

Den zweiten und namentlich den dritten Wert von Loomis halte ich für ein wenig zu klein ($\gamma_2 < \gamma_3$!). Sonst ist die Übereinstimmung mit Loomis sehr gut, während Jones, Barnes und Hyde etwas grössere Depressionen finden als ich. Jedenfalls steigt die Massenwirkungskonstante unaufhaltsam mit der Konzentration an; es tritt keine hemmende Erscheinung dazwischen. Nach der bei $CsNO_3$ und KNO_3 gegebenen Erklärung fällt also bei $NaNO_3$ die Polymerisation in konzentrierten Lösungen fort, im Gegensatz zu KNO_3 und $CsNO_3$.

Auf den ersten Blick kann es überraschend erscheinen, dass sich ein *Na*-Salz so anders verhalten soll als die nahe verwandten *Cs*- und *K*-Salze. Doch spricht dafür, dass die *Na*-Salze durchweg weniger zur Bildung von Additionsverbindungen neigen (von Hydraten abgesehen!). Man erhält mit *K*-, *Rb*- und namentlich mit *Cs*-Salzen Doppel- und Komplexsalze (wie Alaun u. dergl.), die die *Na*-Salze nicht geben. Besonderes Gewicht lege ich darauf, dass ein Polynitrat bei $NaNO_3$ nicht bekannt ist. Noch ein weiteres Argument dafür, dass bei $NaNO_3$ keine Neigung zu Polymerisation besteht, kann ich anführen. Nach der

letzten Arbeit von Tammann[1]) besteht zwischen Polymorphie und Polymerisation ein enger Zusammenhang. Von allen einwertigen Nitraten ist nun $NaNO_3$ das einzige, bei dem keine Polymorphie bekannt ist! Die Polymorphie dieser Salze ist oft studiert. Die letzte Publikation dürfte diejenigen von Bellati und Finazzi[2]) sein, wo sich auch viel älteres Material zusammengestellt findet. Auch Bellati und Finazzi betonen den prinzipiellen Unterschied zwischen dem nichtpolymorphen $NaNO_3$ und den übrigen einwertigen Nitraten.

Meine Annahme also, dass das $NaNO_3$ eine Sonderstellung einnimmt, nicht zur Bildung von Doppelmolekülen in Lösung neigt, schwebt keineswegs in der Luft, und die qualitative Erklärung des andern Verlaufs im Gang der „Konstanten" ist mindestens diskutabel. Es wäre interessant, neben $LiNO_3$ und $RbNO_3$ auch NH_4NO_3 und $TlNO_3$ nach einer genauern Methode zu messen, als W. Biltz es seinerzeit getan hat. Seine Zahlen versprechen, namentlich beim $RbNO_3$, interessante Verhältnisse während das ausnehmend stark hydratisierte $LiNO_3$ — trotz seiner ausgesprochenen Polymorphie —, wie es scheint, das bei $NaNO_3$ beobachtete Ansteigen der Konstanten in noch höherm Grade zeigt. Die polymorphen NH_4NO_3 und $TlNO_3$ mit ihren polyvalenten Atomen im Molekül müssten eine deutliche Pseudokonstanz aufweisen.

Die nun folgenden Daten für Silbernitrat scheinen die am wenigsten genauen zu sein. Trägt man ME als Funktion von n auf, so ergeben sich Schwankungen. Eine ausgeglichene Kurve würde ungefähr mit der für KNO_3 zusammenfallen. Zwischen 0·035 und 0·081 scheint die Konstante innerhalb der Versuchsfehler konstant (= 0·23) zu sein. Doch erlaubt das fragmentarische Material keine weitern Schlüsse als den, dass das kryoskopische Verhalten mehr dem des KNO_3 und $CsNO_3$ als dem des $NaNO_3$ ähnelt. Vielleicht waren die verschiedenen Präparate, die ich stets ohne weitere Reinigung benutzte, nicht gleichmässig rein (säurehaltig?). Alsdann wären die kleinsten molekularen Erniedrigungen die richtigsten (Lösung Nr. 1, 2, 7, 8, 9), und man erhielte fast genau die gleiche Kurve wie bei $CsNO_3$; es wäre also nach meiner Anschauung Neigung zu Polymerisation vorhanden. Das hatte schon Ostwald in seinem Lehrbuch (2. Aufl.) aus Überführungszahlen und ältern kryoskopischen Daten, die sich aber durchweg auf konzentrierte Lösungen bezogen, geschlossen. Auch die Polymorphie des $AgNO_3$ spricht dafür!

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3618 (1911).

[2]) Atti Ist. Ven. **69**, 2, 1159 (1910).

Tabelle 7.

$AgNO_3$. $M = 169{\cdot}89$.

p	n	Δ	ME	Mittel n	Mittel Δ	Mittel ME	γ	DK
0·1682	0·00962	0·0343°	$3{\cdot}5_7$°					
0·1835	0·01082	0·0389	$3{\cdot}5_9$	0·01050	0·0375°	$3{\cdot}5_7$°	0·92	0·11
0·1874	0·01105	0·0393	$3{\cdot}5_6$					
0·3421	0·02021	0·0709	$3{\cdot}5_1$					
0·3559	0·02102	0·0745	$3{\cdot}5_4$	0·02093	0·0737	$3{\cdot}5_2$	$0{\cdot}89_5$	0·16
0·3649	0·02156	0·0757	$3{\cdot}5_1$					
0·4519	0·02664	0·0942	$3{\cdot}5_4$					
0·4805	0·02842	0·0988	$3{\cdot}4_8$	0·02826	0·0991	$3{\cdot}5_1$	$0{\cdot}88_6$	0·19
0·5023	0·02972	0·1044	$3{\cdot}5_1$					
0·5846	0·03461	0·1210	$3{\cdot}5_0$					
0·5921	0·03506	0·1231	$3{\cdot}5_1$	0·03551	0·1242	3·50	$0{\cdot}88_4$	0·24
0·6051	0·03583	0·1259	$3{\cdot}5_1$					
0·6170	0·03654	0·1270	$3{\cdot}4_8$					
0·6608	0·03915	0·1361	3·48					
0·6761	0·04007	0·1402	3·50	0·04046	0·1407	3·48	$0{\cdot}87_1$	0·23
0·7109	0·04215	0·1457	3·46					
0·8686	0·05157	0·1765	3·42	0·05214	0·1785	3·42	$0{\cdot}84_2$	0·23
0·8876	0·05271	0·1805	3·42					
0·9115	0·05414	0·1830	3·38	0·05436	0·1840	$3{\cdot}38_5$	$0{\cdot}82_2$	0·21
0·9185	0·05457	0·1850	3·39					
1·081	0·06433	0·2162	3·36	0·06650	0·2226	3·35	$0{\cdot}80_2$	0·21
1·153	0·06866	0·2289	3·33					
1·339	0·07989	0·2664	3·33	0·08119	0·2702	3·33	$0{\cdot}79_1$	0·24
1·382	0·08249	0·2739	3·32					
1·568	0·09376	0·3130	3·34	0·09668	0·3226	$3{\cdot}33_5$	$0{\cdot}79_5$	0·30
1·664	0·09960	0·3321	3·33					
2·255	0·1360	0·4456	3·27	0·1369	0·4474	$3{\cdot}26_5$	$0{\cdot}75_7$	0·32
2·286	0·1377	0·4491	3·26					

Gutes Vergleichsmaterial existiert für $AgNO_3$ kaum. Die alten Daten für Raoult[1]) scheinen mir durchweg zu hoch zu sein, wie die folgende Zusammenstellung zeigt; neuere Zahlen sind mir nicht bekannt.

Tabelle 8.

$AgNO_3$ (Raoult).

g Salz / 100 g H_2O	n	Δ	ME	γ	DK
2·56	0·1507	0·5°	$3{\cdot}3_8$°	0·79	0·43
4·243	0·2497	0·814	3·26	0·75	0·58
8·5	0·5003	1·48	2·96	0·59	0·43
9·361	0·5510	1·633	2·96	$0{\cdot}59_5$	0·48
12·643	0·7442	2·08	2·80	$0{\cdot}50_5$	0·38
24·694	1·4535	3·485	2·40	0·29	0·17

(Im Original steht fälschlich 14·946!)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 489 (1889).

Für die erste Lösung würde sich aus meinen Beobachtungen eine DK von etwa 0·33 geben, hernach schwanken die Konstanten, um schliesslich deutlich abzunehmen. Es scheint also auch bei den höhern Konzentrationen ein Verlauf ähnlich wie bei KNO_3 und $CsNO_3$ vorzuliegen; doch ist der Schluss nicht ganz sicher, und namentlich die streckenweise Konstanz der „Konstanten" (die in Wirklichkeit ein flaches Maximum ist!) nicht deutlich. Vor allem aber ist die letzte Lösung schon so konzentriert, dass jede theoretische Behandlung auf Grund der einfachsten Annahmen illusorisch ist.

Der Vergleich der Alkalinitrate mit andern Alkalisalzen bietet mannigfaches Interesse und scheint meine Ansichten zu stützen.

Bei den Alkalichloriden kennt man weder Polymorphie[1]), noch saure Salze. Die Valenzen sättigen sich eben restlos ab, und es besteht in Lösung keine Neigung zu Polymerisation, wie sie durch Restvalenzen ermöglicht wird[2]). Anders bei Salzen wie Jodaten, wo die Existenz von mannigfaltigen sauren Salzen deutlich auf das Vorhandensein von Restvalenzen hinweist, und die Verhältnisse in allen Punkten wie bei den Salzen KNO_3 und $CsNO_3$ liegen.

Man muss also folgendes erwarten: $NaCl$, KCl und $CsCl$ sollten sich kryoskopisch wie $NaNO_3$ verhalten, d. h. die „Konstanten" sollten unentwegt steigen, bei dem am stärksten hydratisierten $NaCl$ sollten sie am grössten sein und am stärksten ansteigen, $CsCl$ sollte beides schwächer zeigen, während KCl in der Mitte stehen sollte. Hingegen sollten sich KJO_3 und $NaJO_3$, das ja ebenfalls ein saures Salz bildet, wie KNO_3 und $CsNO_3$ verhalten, d. h. die Konstanten sollten kleiner sein, langsamer ansteigen und innerhalb eines gewissen Konzentrationsintervalls konstant werden, natürlich mit Werten, die höher sind als die in verdünnten Lösungen gefundenen. — Die letzten und, wie ich glaube, genauesten Messungsreihen an Alkalisalzen stammen von Jahn[3]); ich möchte daher diese allein diskutieren. Jahn hat in seiner letzten, nach seinem Tode publizierten Arbeit mit Thermoelementen gemessen und ist damit bis zu Verdünnungen vorgedrungen, wie ich sie nicht

[1]) *Zusatz bei der Korrektur:* Bei $CsCl$ finden Žemčužny u. Rambach [Zeitschrift f. anorgan. Chemie **65**, 416 (1910)] allerdings eine Andeutung einer Umwandlung. Die betr. Temperatur (451°) ist aber weit höher als die der viel markantern Umwandlungen der Nitrate!

[2]) Die Schmelzen der Chloride sind allerdings nach Lorenz und Walden [z. B. Z. f. Elektroch. **14**, 723 (1908)] erheblich polymerisiert; doch kann es sich da um Komplexe von Ionen und „Lösungsmittel" handeln.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 144 (1905) (Jahn I), und **59**, 31 (1907) (Jahn II).

mehr untersuchen konnte. Jahn rechnet mit verschiedenen theoretischen molekularen Erniedrigungen (1·854 und 1·851°); ich habe die Werte durchgängig mit 1·858° umgerechnet.

Jahns Messungen bestätigen nun meine Ansichten auf das beste, wobei ich bemerken möchte, dass mir die zweite Arbeit, die Daten über Jodate enthält, erst einfiel, als obiges schon niedergeschrieben war.

Tabelle 9.

CsCl (Jahn I).					*$CsNO_3$* (Roth und Washburn)	
n	*Δ*	*ME*	*γ*	*DK*	*DK*	
0·02560	0·0914°	3·57°	0·92	0·28	< 0·15	
0·03890	0·1378	3·54	$0·90_7$	0·34	0·18	
0·05182	0·1878	3·51	$0·88_8$	0·36	0·19	
0·07719	0·2677	3·47	$0·86_7$	0·44	0·23	
0·1041	0·3572	3·43	$0·84_7$	0·48	0·27	
0·1566	0·5279	$3·37_1$	$0·81_4$	0·56	0·26	sekundäre Konstanz!
0·2079	0·6927	$3·33_2$	$0·79_3$	0·63	0·27	sekundäre Konstanz!

Die „Konstanten“ sind also bei *CsCl* anfangs etwa doppelt so gross wie beim Nitrat, was gewiss nicht auf stärkerer Dissociation beruht; sie steigen weiter, wo beim Nitrat sekundäre Konstanz eintritt. Das *Cl'* ist vielleicht doch stärker hydratisiert als das NO_3'.

Genau so liegen die Verhältnisse bei *KCl* und KNO_3.

Tabelle 10.

KCl (Jahn I).					*KNO_3* (Roth).	
n	*Δ*	*ME*	*γ*	*DK*	*DK*	
0·02540	0·0903°	3·56°	0·91	0·24	0·15	
0·03024	0·1071	3·54	$0·90_8$	0·26	0·16	
0·04050	0·1426	3·52	$0·89_5$	0·31	0·19	
0·05117	0·1799	$3·51_6$	$0·89_2$	0·38	0·24	
0·07576	0·2640	$3·48_5$	$0·87_5$	0·46	0·29	
0·1002	0·3472	$3·46_5$	$0·86_5$	0·56	0·31	
0·1505	0·5138	$3·41_4$	$0·83_7$	0·65	0·31	
0·2008	0·6798	$3·39_3$	$0·82_6$	0·79	0·33	
0·2586	0·8710	$3·36_8$	$0·81_3$	0·91	0·34	sekundäre Konstanz!
0·3386	1·1306	$3·33_9$	$0·79_7$	1·09	0·34	sekundäre Konstanz!

Anders bei *NaCl* (vgl. Tabelle 11, S. 615).

Da ist der Unterschied zwischen beiden Salzen also nur noch graduell, nicht mehr prinzipiell, weil beide Salze nach ihren sonstigen Eigenschaften keine Neigung haben, in Lösungen Doppelmoleküle zu bilden. Geht man von der Konzentration $^1/_{40}$-norm. zu $^1/_5$-norm., so verdoppelt sich (rund!) die „Konstante“ bei *CsCl*, sie verdreifacht sich bei *KCl*, sie vervierfacht sich bei *NaCl*, der immer stärkern Hydratation des Kations entsprechend! Auf die übrigen in Jahns erster Arbeit

Tabelle 11.

NaCl (Jahn I).					*$NaNO_3$* (Roth).
n	*Δ*	*ME*	*γ*	*DK*	*DK*
0·02520	0·0895°	3·55°	0·91	0·23	0·21
0·03058	0·1087	3·55	$0·91_3$	0·29	0·24
0·04112	0·1453	3·53	$0·90_3$	0·34	0·26
0·05035	0·1761	3·50	$0·88_2$	0·33	0·27
0·07582	0·2648	3·49	$0·88_0$	0·49	0·36
0·1004	0·3448	3·47	$0·86_8$	0·57	0·44
0·1505	0·5169	$3·43_4$	$0·84_9$	0·72	0·50
0·2011	0·6895	$3·42_9$	$0·84_5$	0·92	0·55
0·2528	0·8612	$3·40_7$	$0·83_3$	1·05	0·60
0·3010	1·0243	$3·40_3$	$0·83_2$	1·24	0·67

enthaltenen Zahlen einzugehen, versage ich mir, da ich das $LiNO_3$ nicht untersucht habe. Die Bromide geben, namentlich mit Na' als Kation, noch etwas höhere Konstanten als die Chloride.

Etwas prinzipiell Neues gibt Jahns zweite Arbeit, wo er bei noch verdünntern Lösungen eine annähernde Konstanz der Dissociationskonstanten gefunden hat, worauf, wie mir scheint, bisher zu wenig Gewicht gelegt worden ist.

Tabelle 12.

KCl (Jahn II).						Jahn I	*KNO_3* (Roth)
n	*Δ*	*ME*	*γ*	*DK*		*DK*	*DK*
0·006448	0·02341°	3·63°	$0·95_1$	0·12	Konstanz!	—	—
0·008236	0·02955	3·59	$0·92_8$	0·10		—	—
0·01023	0·03674	3·59	$0·93_3$	0·13		—	—
0·02084	0·07408	$3·55_5$	$0·91_3$	0·20		< 0·24	0·14
0·04051	0·1420	$3·50_5$	$0·88_7$	0·28		0·31	0·19
0·06104	0·2122	$3·47_7$	$0·87_1$	0·36		0·41	0·26
0·08612	0·2971	$3·45_0$	$0·85_7$	0·44		0·51	0·31
0·1033	0·3538	$3·42_5$	$0·84_3$	0·47		0·56	0·30

Wenn die *DK* auch etwas kleiner sind als in der ersten Arbeit, so bleibt doch der prinzipielle, erwartete Unterschied zwischen *KCl* und KNO_3 bestehen, und es scheint, als wären die für meine beiden verdünntesten Lösungen (0·019- und 0·030-norm.) gefundenen *DK* von 0·14 und $0·15_5$ von der wahren elektrolytischen Massenwirkungskonstante des KNO_3 nicht mehr weit entfernt. Denn für *KCl* und KNO_3 muss man aller Voraussicht nach die gleichen Dissociationskonstanten erwarten. Es ist wohl nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass sich auch aus Loomis' Daten für NH_4NO_3 (loc. cit.) ganz ähnliche Werte berechnen, und zwar für die 0·01-norm. Lösung die Konstante 0·11, für die 0·02-norm. Lösung 0·16, also fast das Gleiche wie für die ganz

andern von Jahn untersuchten Salze. Wenn aber die Kurven für die „Massenwirkungskonstante“ vieler ganz verschiedener Alkalisalze der stärksten Säuren bei den kleinsten Konzentrationen so gut wie zusammenfallen, so scheint mir das ein Beweis dafür zu sein, dass man es alsdann mit den wirklichen Massenwirkungskonstanten der elektrolytischen Dissociation zu tun hat!

Tabelle 13.

NaCl (Jahn II).						Jahn I	*$NaNO_3$* (Roth)
n	*Δ*	*ME*	*γ*	*DK*		*DK*	*DK*
0·006471	0·02339*	$3·61_5$*	$0·94_5$	0·11	Konstanz!	—	—
0·008407	0·03019	3·59	$0·93_8$	0·11		—	—
0·01042	0·03734	$3·58_8$	$0·92_9$	0·13		—	—
0·02137	0·07584	$3·54_9$	$0·91_0$	0·20		< 0·23	< 0·19
0·04236	0·1487	$3·51_0$	$0·88_9$	0·30		0·34	0·27
0·06307	0·2198	$3·48_5$	$0·87_6$	0·39		0·41	0·31
0·08354	0·2897	$3·46_8$	$0·86_0$	0·47		0·53	0·38
0·1049	0·3620	$3·45_1$	$0·85_7$	0·55		0·58	0·44

Das früher Gesagte bleibt bestehen. Zwischen *NaCl* und *$NaNO_3$* ist nicht mehr der prinzipielle Unterschied zu bemerken wie zwischen *KNO_3* und *KCl*, bzw. *$CsNO_3$* und *CsCl*.

Auch für das in konzentriertern Lösungen so widerspenstige *LiCl* berechnen sich aus Jahns Messungen an den drei verdünntesten Lösungen (0·006-, 0·008- und 0·010-norm.) ganz ähnliche Konstanten wie bei *KCl* und *NaCl*, nämlich 0·11, 0·11 und 0·12, auf die dann ein sehr starker Anstieg folgt, weil das *Li*·-Ion ganz enorm hydratisiert ist.

Für *KJO_3* sollte sich nach dem oben Gesagten ein schwaches Ansteigen der Konstanten oder sogar in konzentrierten Lösungen eine sekundäre Pseudokonstanz berechnen. Dass das der Fall ist, zeigt die folgende Tabelle 14, vgl. S. 617.

Die mit * bezeichneten Lösungen sind mit Quecksilberthermometern, die andern mit Thermoelementen untersucht.

Wenn auch Jahns beide Versuchsreihen nicht so gut miteinander übereinstimmen wie sonst (was um so verwunderlicher ist, als die Thermoelemente mit den bei den *-Werten benutzten Thermometern geeicht waren!), so ist doch die Parallelität zwischen dem Jodat und den beiden Nitraten frappant. Das Interessanteste ist, dass in derselben Versuchsreihe Konstanz und Pseudokonstanz auftritt, womit der sekundäre Charakter der Pseudokonstanten wohl erwiesen ist. Sie kann jedenfalls nicht die wahre Dissociationskonstante sein. Die wahren Konstanten sind um ein weniges kleiner als bei den Chloriden.

Tabelle 14.

KJO_3 (Jahn II)					$CsNO_3$ (Roth)	KNO_3 (Roth)
n	Δ	ME	γ	DK	DK	DK
0·006497	0·02340	$3·60_2$	$0·93_8$	0·09 } Konstanz!	—	—
0·008506	0·03032	$3·56_5$	$0·91_8$	0·09 }	—	—
0·01073	0·03812	$3·55_3$	$0·91_2$	0·10 }	—	—
0·02040	0·07124	$3·49_3$	$0·87_9$	0·13	—	0·14
0·02641*	0·0927	3·51	$0·88_9$	0·19*	< 0·15	0·15
0·04150*	0·1432	3·45	$0·85_7$	0·21*	0·18	0·21
0·04151	0·1416	$3·41_1$	$0·83_6$	0·18	0·18	0·21
0·06282	0·2103	$3·34_8$	$0·80_2$	0·20	0·20	0·27
0·06297*	0·2130	$3·38_3$	$0·82_1$	0·24* } Pseudokonstanz!	0·20	0·27
0·08382	0·2761	$3·29_4$	$0·77_3$	0·22 }	0·23	0·30
0·08402*	0·2800	3·33	$0·79_4$	0·26* }	0·23	0·30
0·1035	0·3362	$3·24_8$	$0·74_8$	0·23 }	0·27	0·30
0·1042*	0·3414	$3·27_6$	$0·76_3$	0·25* }	0·27	0·30
0·1246*	0·4025	$3·23_0$	$0·73_9$	$0·25_5$* }	0·27	0·28

Bei den Jodaten besteht zwischen dem *Na*-Salz und dem *K*-Salz kein Unterschied. Auch das *Na*-Salz zeigt Konstanz und Pseudokonstanz; die Zahlenwerte der „Konstanten" sind bei beiden Salzen so gut wie identisch, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 15.

$NaJO_3$ (Jahn II).

n	Δ	ME	γ	DK		DK	KJO_3
0·008476	0·03027°	$3·57_1$	$0·92_2$	0·09 }			0·09
0·01049	0·03731	$3·55_7$	$0·91_4$	0·10 }	Konstanz!		0·10
0·02064	0·07199	$3·48_8$	$0·87_7$	0·13 }			0·13
0·02586*	0·0906	$3·50_4$	$0·88_6$	0·18*		0·19*	
0·04107	0·1407	$3·42_6$	$0·84_4$	0·19			0·18
0·04141*	0·1442	$3·48_2$	$0·87_4$	0·25*		0·21*	
0·06177*	0·2115	$3·42_4$	$0·84_3$	0·28* }	Pseudokonstanz!	0·24*	
0·06208	0·2087	$3·36_2$	$0·80_9$	0·21			0·20
0·08216*	0·2757	$3·35_5$	$0·80_6$	$0·27_5$* }		0·26*	
0·08418	0·2783	$3·30_6$	$0·77_9$	0·23			0·22
0·1025*	0·3392	$3·30_9$	$0·78_1$	0·28* }		0·25*	
0·1053	0·3431	$3·25_8$	$0·75_4$	0·24			0·23
0·1230*	0·4015	$3·26_4$	$0·75_7$	0·29* }		0·26*	

Bei den Messungen mit Thermometern * ist die Pseudokonstanz deutlicher als bei den Messungen mit Thermoelementen, wo nur eine deutliche Verlangsamung ein Steigen eintritt. Vielleicht würde man, wenn die Reihe fortgesetzt wäre, sehen, dass die Pseudokonstanz nichts ist als ein flaches Maximum!

Bei den Chloraten und Bromaten, wo saure Salze auch vom *K* und *Cs* nicht bekannt sind, ist ein Anhalten der „Konstanten" nur undeutlich. Die „Konstanten" sind für die *Na*-Salze erheblich höher als für die *K*-Salze (5 : 4 bei den Bromaten, 2 : 3 bei den Chloraten).

Mir scheint also, dass Jahns Messungen ein starkes Argument für meine Erklärung des verschiedenen Verhaltens so ähnlicher Salze sind.

Hydratation der Ionen.

Man nimmt nunmehr recht allgemein an, dass alle Ionen (ausser $H^{\cdot}$ und vielleicht OH') nicht unerheblich hydratisiert, d. h. von einer Hülle aus Lösungsmittel umgeben sind, wie der Zellkern von Protoplasma. Nur über die Grösse der Hydratation und ihren Einfluss auf die einfachen Gesetze für die Lösungen ist man verschiedener Ansicht. Die Hydratation steckt in Jahns „erweiterten Gesetzen", in denen er u. a. eine Konstante für die „Wechselwirkung der Ionen mit dem Lösungsmittel" einführte; diese Konstante wurde aus Leitvermögens- und kryoskopischen Daten rechnerisch abgeleitet. Ihre absoluten Grössen nehmen in der Richtung *Li*, *Na*, *K*, *Cs*, ab, wie die von Riesenfeld und Reinhold angegebenen oder nach ihrer Formel sich berechnenden Hydratationen der Ionen[1]).

Es ist klar, dass die Einführung der Hydratation in irgendeiner Art die Konstanz der sich aus kryoskopischen Daten ergebenden „Massenwirkungskonstanten" verbessern muss; denn dadurch wird die Anzahl der in 1000 g Lösungsmittel enthaltenen Ionen verringert, da man das Hydratwasser in Abzug bringt.

Riesenfeld und Reinhold haben inzwischen (loc. cit.) aus verschiedenen elektrischen Daten die Hydratation der wichtigsten Ionen abgeleitet, und ich möchte mit allem Vorbehalt zeigen, wie der anomale Gang in den *DK* durch die Einführung ihrer Zahlen verringert wird, in manchen Fällen sogar ganz verschwindet.

Ich nehme versuchsweise die Zahlen jener Autoren als richtig und — bis ca. 0·1-norm. Lösungen — als konstant an und berechne durch allmähliche Annäherung die in 1000 g freiem Wasser enthaltenen Ionen und nichtdissociierten Moleküle (letztere als nichthydratisiert angenommen) und berechne die *DK* nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz mit den so erhaltenen Zahlen[2]). Ich weiss wohl, dass diese summarische Methode nur angenähert richtig sein kann.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 683 (1909).

[2]) Bei der dritten Annäherung war die *DK* meist schon konstant, denn ihre Werte konvergieren rascher als die Einzelwerte von n und γ. Die *DK* sind durch-

Tabelle 16.

$NaNO_3$ (96 Mole H_2O pro Mol dissociiertes Salz) Kryosk. Daten von Roth.

Unkorrigiert.				Für Hydratation korrigiert.		
n	Δ	γ	DK	n	γ	DK
0·02317	0·0817°	0·90	0·19	$0·0239_5$	$0·83_5$	0·10
0·02794	0·0982	$0·89_7$	0·22	0·0291	0·82	0·11
0·03116	0·1099	$0·89_7$	$0·24_5$	0·0326	$0·81_4$	$0·11_5$
0·03553	0·1249	$0·89_2$	0·26	$0·0373_5$	$0·80_0$	0·12
0·03747	0·1313	$0·88_6$	0·26	0·0395	$0·78_9$	$0·11_5$
0·04554	0.1585	$0·87_4$	$0·27_5$	$0·0484_5$	$0·76_1$	$0·11_5$
0·05128	0·1771	$0·86_0$	0·27	0·0549	$0·73_8$	0·11
0·06145	0·2124	$0·86_0$	$0·32_5$	0·0665	$0·72_0$	0·12
0·06647	0·2246	$0·84_6$	$0·30_5$	0·0711	$0·70_0$	$0·11_5$
0·07330	0·2521	$0·85_1$	$0·35_5$	$0·0803_3$	$0·68_8$	0·12
0·07678	0·2637	$0·84_9$	$0·36_5$	0·0845	0·68	0·12
0·09078	0·3092	$0·84_1$	$0·40_5$	0·1007	$0·65_3$	$0·12_5$

Obwohl die von Riesenfeld und Reinhold angegebenen Hydratationen für $Na^{\cdot}$ und NO_3' auf den ersten Blick unwahrscheinlich gross erscheinen, und die Annahme einer konstanten Hydratation bis zu einer $^1/_{10}$-norm. Lösung hinauf sicher einen Fehler in sich schliesst, auch die Anwendung der einfachen Gesetze nur eine Annäherung sein kann, erhält man eine sehr gute Konstanz und, worauf besonders Gewicht zu legen ist, fast die gleichen Werte, wie sich in ganz geringen Konzentrationen für KCl, NH_4NO_3, $NaCl$, $LiCl$, KJO_3 und $NaJO_3$ berechnen, während die unkorrigierten DK im Verhältnis 1 : 2 wachsen.

Es ist das kein Beweis für die Richtigkeit der Riesenfeldschen Zahlen (dieser dürfte kaum zu erbringen sein!), aber eine gute Stütze. Und es ist bemerkenswert, dass, auch wenn man kompliziertere Annahmen macht, kryoskopische und elektrische Daten vollkommen zusammenstimmen.

Nicht ganz so gut ist die Konstanz der DK bei $CsNO_3$ und KNO_3, die schwächer hydratisiert sind. Bei $CsNO_3$ steigt die korrigierte DK von $0·11_5$ (ca. 0·03-norm.) auf $0·14_5$ (ca. 0·085-norm.), bei KNO_3 von 0·10 (0·02-norm.) auf $0·16_5$ (0·09-norm.), bei $AgNO_3$ schwanken die Zahlen ziemlich unregelmässig zwischen 0·09 und 0·14. Zu bemerken ist noch, dass die für die Rechnung benutzten Hydratationswerte für 18° abgeleitet sind und bei 0°, dem präsumtiven Vorzeichen der Wärmetönung nach, eher ein wenig stärkere Hydratation besteht. Dadurch könnte der Gang noch geringer werden.

---

weg mit dem Rechenschieber berechnet, was für die hier angestrebte Genauigkeit vollständig genügt.

Zusammenfassung.

1. Die bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter Lösungen von $CsNO_3$, KNO_3, $NaNO_3$ und $AgNO_3$ benutzte Versuchsanordnung wird beschrieben.

2. Bei $CsNO_3$ steigt die „Dissociationskonstante" (DK) in dem Bereich $^1/_{35}$—$^1/_{10}$-norm. an, um dann erst (nach Washburn und Mc Innes) konstant zu werden. Das Salz gehorcht also dem Massenwirkungsgesetz nicht, die Biltzsche Konstante muss sekundären Ursprungs sein.

3. KNO_3 verhält sich in dem Gebiet $^1/_{50}$—$^1/_3$-norm. ganz ähnlich wie $CsNO_3$, dessen „Ausnahmestellung" also nicht aufrecht zu erhalten ist. Es tritt ebenfalls Pseudokonstanz auf.

4. Diese fehlt bei $NaNO_3$, wo die DK von $^1/_{45}$—$^1/_8$-norm. stetig steigt.

5. $AgNO_3$ ($^1/_{100}$—$^1/_8$-norm.) scheint sich ähnlich wie $CsNO_3$ und KNO_3 zu verhalten.

6. Das Ansteigen der DK wird durch die Wirkung der Hydratation, das Auftreten von Pseudokonstanz, die in Wirklichkeit ein flaches Maximum sein dürfte, durch die entgegenarbeitende Wirkung von Polymerisation erklärt.

7. Das Auftreten von Doppelmolekülen bei $CsNO_3$, $AgNO_3$ und KNO_3, ihr Fehlen bei $NaNO_3$ wird durch die Heranziehung anderer chemischer und physikalischer Eigenschaften der Salze und ihrer Ionen erklärt.

8. Die obige Erklärung wird auf Alkalichloride und Jodate (Jahn) angewendet und bewährt sich. Bei den zur Bildung von Polymolekülen neigenden Jodaten tritt bei den K- und dem Na-Salz in derselben Versuchsreihe Konstanz und Pseudokonstanz der DK auf!

9. Für die verdünntesten von mir und Loomis untersuchten Lösungen berechnen sich DK, die den von Jahn an noch verdünntern Lösungen gefundenen Werten (0·10—0·12) nahe kommen, so dass man es hier vielleicht mit den wirklichen DK der Alkalisalze starker Säuren (Cl', NO_3', JO_3', ClO_3', BrO_3' etc.) zu tun hat.

10. Jahns und meine kryoskopischen Ergebnisse sprechen für eine mit wachsendem Atomgewicht des Kations abnehmende Hydratation, wie sie auch Riesenfeld und Reinhold aus elektrochemischen Daten gefolgert haben. Setzt man deren Hydratationszahlen ein, so ergeben sich konstante oder wenig steigende Werte für die DK von derselben Grösse, wie sie sich für extrem verdünnte Lösungen, wo eine Hydratation ohne jeden Einfluss ist, direkt berechnen.

Greifswald, Chem. Inst., Phys.-chem. Abt.
9. Februar 1912.

Reaktionsgeschwindigkeiten bei Einwirkung verschiedener Basen auf halogensubstituierte Säuren.

(I. Mitteilung.)

Von

Hj. Johansson.

(Eingegangen am 23. 2. 12.)

Gemäss Untersuchungen von L. Th. Reicher[1]), W. Ostwald[2]) und S. Bugarszky[3]) werden Methyl- und Äthylacetat in verdünnten wässerigen Lösungen praktisch gleich schnell von den starken Basen Natron, Kali, Lithion, Kalk, Strontian und Baryt verseift, und gemäss S. Arrhenius[4]) und J. Spohr[5]) haben Neutralsalze nur geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten. Aus diesem Grunde und übereinstimmend mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie können diese Reaktionen durch die Gleichung

$$ROCOCH_3 + \overline{OH} = ROH + OC\overline{O}CH_3$$

repräsentiert werden.

Man sollte dann erwarten, dass ähnliche Verhältnisse obwalten bei den Einwirkungen von Alkalien auf halogensubstituierte Säuren unter Bildung von Alkoholsäuren oder ungesättigten Säuren. In solchem Falle würden diese Reaktionen gemäss Gleichungen wie

$$OC\overline{O}CH_2Cl + \overline{OH} = OCO\overline{C}H_2OH + \overline{Cl}$$

und $$OC\overline{O}CHCl.CH\overline{Cl}COO + \overline{OH} = OC\overline{O}CH:CC\overline{l}COO + H_2O + \overline{Cl}$$

vor sich gehen, unabhängig von den übrigen in der Lösung anwesenden Ionen. Indessen zeigt eine Untersuchung von B. Holmberg[6]), bei deren Ausführung ich auch behilflich war[7]), dass ganz verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeiten erhalten werden, wenn Racemdibrom- und

[1]) Lieb. Ann. **228**, 257 (1885).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **35**, 112 (1887).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 398 (1891).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 194 (1888).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912).
[7]) Loc. cit., Fussnote S. 153.

Isodichlorbernsteinsäure von verschiedenen Basen zersetzt werden, und dass Zusatz von Neutralsalzen der betreffenden Base eine ziemlich bedeutende Erhöhung der Geschwindigkeit verursacht. Von Holmberg werden diese Erscheinungen als katalytische Beeinflussung durch die positiven Metallionen gedeutet, und er hat eine empirische, sehr einfache Funktion:

$$\frac{C_1}{C_2} = \left(\frac{[M_1^{\cdot}]}{[M_2^{\cdot}]}\right)^d \quad \text{oder:} \quad C = C_M\,[M^{\cdot}]^d$$

angegeben, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von den Metallionkonzentrationen repräsentiert. Da es sich aber hier augenscheinlich um ein ganz neues Katalysephänomen handelt, war es von Interesse, nach andern ähnlichen Fällen zu suchen. Auf Anregung von Dr. Holmberg habe ich daher die Zersetzungsgeschwindigkeiten bei Einwirkung von Natron und Baryt auf einige halogensubstituierte Säuren verschiedener Typen untersucht. Ich beabsichtigte dabei, zuerst zu ermitteln, ob die Natur der Base von etwaigem Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeiten ist, und in diesem Bericht über die bis jetzt gewonnenen Resultate wird daher die Frage von dem Zusammenhang zwischen Ionkonzentrationen und Geschwindigkeitskoeffizienten nur oberflächlich berührt. Es ist jedoch meine Absicht, einige der interessantesten Säuren in dieser Beziehung eingehender zu studieren und auch die Arbeit auf einige andere verwandte Säuren auszudehnen.

Die Messungen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie von Holmberg bei der Dibrombernsteinsäure. Eine kleine Abänderung bei den Chlor- und Bromessigsäuren wird unten näher erwähnt.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

a die Anfangskonzentration des Salzes der Säure in Mol/Liter bei zweibasischen und in g-Äquiv./Liter bei einbasischen Säuren,

b die Anfangskonzentration der freien Base in g-Äquiv./Liter,

x die Konzentrationsverminderung der freien Base in g-Äquiv./Liter,

t die Zeit in Minuten,

$[Na^{\cdot}]$ und $[ba^{\cdot}]$ die Natrium-, bzw. Baryumionkonz. in g-Äquiv./Liter,

C der Geschwindigkeitskoeffizient zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = C\,(a-x)\,(b-x) \quad \text{oder:} \quad \frac{dx}{dt} = C\,(a-x)^2.$$

1. Versuche mit Mesodibrombernsteinsäure.

Die Zersetzungen dieser Säure durch Wasser und Alkalien sind von W. Lossen und seinen Mitarbeitern untersucht worden, wobei gefunden wurde, dass bei Einwirkung von 4 Äquiv. Base auf 1 Mol

Säure[1]) fast ausschliesslich Acetylendicarbonsäure gebildet wird. Bei Zersetzungen der freien Säure[2]) oder ihrer Salze[3]) in wässerigen Lösungen gehen dagegen mehrere Reaktionen vor sich, und die Reaktionsprodukte bestehen aus Brommaleinsäure, Mesoweinsäure, Acetaldehyd und Kohlensäure.

Unter denselben Bedingungen, welche während der kinetischen Versuche herrschten, wurde auch die folgende qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte ausgeführt. 9·27 g Mesodibrombernsteinsäure (Kahlbaums Präparat) wurden zu 990 ccm einer 0·102-norm. Natronlauge zugesetzt. Die Mengen waren also so gewählt, dass zwei Drittel der Natronlauge zur Neutralisation der Lauge verbraucht wurden, während ein Drittel der Lauge frei blieb. Die Lösung wurde bei einer Temperatur von 22—25° gehalten. Nach einer Woche wurde titrimetrisch an einer herausgenommenen Probe gezeigt, dass zwei Drittel der freien Natronlauge verbraucht worden waren. Die Lösung wurde dann mit noch 1 g Natron versetzt. Nach ein paar Monaten war die Lösung nur schwach alkalisch. Die organischen Säuren wurden dann mit berechneter Menge Chlorwasserstoffsäure freigemacht, und die saure Lösung bei 25—30° zur Trockenheit eingedunstet. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei ein geringer Rest nicht zersetzter Dibrombernsteinsäure ungelöst blieb. Nach Filtrieren wurde das ca. 100 ccm betragende Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, bis nichts mehr extrahiert werden konnte. Die wässerige Lösung wurde dann mit Ammoniak schwach alkalisch und mit Essigsäure schwach sauer gemacht und danach mit Chlorcalciumlösung versetzt. Auch nach mehrern Stunden war kein Niederschlag entstanden wodurch bewiesen ist, dass keine Dioxybernsteinsäure gebildet worden war. Da die Lösungen in den mit Baryt ausgeführten Versuchen sich weiter völlig klar hielten, kann auch keine Bildung von Aldehyd und Kohlensäure stattgefunden haben. Unter den herrschenden Bedingungen muss also die Zersetzung primär nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen sein:

$$OC\bar{O}CHBr.\,CHBr\bar{C}OO + \bar{O}H = OC\bar{O}CH:CBr\bar{C}OO + H_2O + \bar{B}r.$$

Der „Gang" in den Geschwindigkeitskoeffizienten muss also darauf beruhen, dass etwas von der gebildeten Brommaleinsäure sekundär von dem Alkali in Bromwasserstoff und Acetylendicarbonsäure gespalten worden ist:

$$OC\bar{O}CH:CBr\bar{C}OO + \bar{O}H = O\bar{C}\bar{O}C\vdots C\bar{C}OO + H_2O + \bar{B}r.$$

[1]) W. Lossen, Lieb. Ann. **272**, 127 (1892).
[2]) W. Lossen und W. Riebensahm, Lieb. Ann. **292**, 295 (1896).
[3]) W. Lossen und E. Reisch, Lieb. Ann. **300**, 5 (1898)

Die bei den Versuchen verwendete Mesodibrombernsteinsäure wurde von Kahlbaum bezogen und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

0·1546 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 12·01 ccm 0·09328-norm. Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet: 138·0 — gefunden 138·0.

Mesodibrombernsteinsaures Baryt + Baryt. Temp.: 25·0°.

Tabelle 1.

Lösungen aus ca. 0·25 g Säure und berechneter Menge 0·09328-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}03109$. $[ba'] = 0{\cdot}0933$.

t	x	$a - x$	C
120	0·00323	0·02786	0·0311
240	0·00600	0·02509	0·0321
480	0·00999	0·02110	0·0317
960	0·01568	0·01541	0·0341
1920	0·02167	0·00942	0·0385
3840	0·02654	0·00455	0·0489

Tabelle 2.

Lösungen aus 0·1516 g Säure, 15·65 ccm 0·1053-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01541$. $[ba'] = 0{\cdot}0462$.

t	x	$a - x$	C
940	0·00423	0·01118	0·0261
2900	0·00843	0·00698	0·0270

Tabelle 3.

Lösungen aus 0·1516 g Säure, 15·65 ccm 0·1053-norm. Baryt, 20·00 ccm Wasser und 0·2796 g ($BaBr_2 + 2\,Aq$).

$a = b = 0{\cdot}01540$. $[baBr] = 0{\cdot}0470$. $[ba'] = 0{\cdot}0932$.

t	x	$a - x$	C
940	0·00542	0·00999	0·0375
2820	0·01003	0·00537	0·0428

Mesodibrombernsteinsaures Natron + Natron. Temp.: 25·0°.

Tabelle 4.

Lösungen aus 0·3888 g Säure, 35·31 ccm 0·1197-norm. Natron und 10·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}03109$. $[Na'] = 0{\cdot}0933$.

t	x	$a - x$	C
240	0·00066	0·03043	0·00290
1240	0·00367	0·02742	0·00347
3000	0·00843	0·02266	0·00399

Tabelle 5.

Lösungen aus 0·2772 g Säure, 25·17 ccm 0·1197-norm. Natron und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01541$. $[Na'] = 0{\cdot}0462$.

t	x	$a-x$	C
1240	0·00073	0·01468	0·00260
4140	0·00239	0·01302	0·00287

Die Messungen zeigen, dass bei Einwirkung von Natron und Baryt auf Mesodibrombernsteinsäure diese Säure etwa zehnmal so schnell durch Baryt wie durch Natron zersetzt wird, und dass Zusatz eines Baryumsalzes die Zersetzungsgeschwindigkeit erheblich vergrössert. (Vergl. Tabelle 2 und 3.) Da indessen der „Gang" in den Geschwindigkeitskoeffizienten besonders bei Natron schon von Anfang an so bedeutend ist, was auf der oben erwähnten sekundären Reaktion beruhen dürfte, dass diese Reaktion auch nicht bei einer ersten Approximation vernachlässigt werden darf, habe ich es nicht für der Mühe wert angesehen, vollständige Versuchsserien zu machen, ehe ich diese Reaktion (Einwirkung von Basen auf Brommaleinsäure) allein für sich untersucht habe. Auch dürfte es nicht rätlich sein, zu versuchen, quantitative Schlüsse über Beziehungen zwischen Metallionkonzentrationen und Geschwindigkeitskoeffizienten zu ziehen.

2. Versuche mit Dichlorbernsteinsäure (Schmelzpunkt 210°).

Die primäre Reaktion dürfte hier analog der vorigen sein; die sekundäre macht sich nicht merkbar geltend.

Die benutzte Säure war dasselbe Präparat, welches Holmberg[1]) zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet hat.

0·0977 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 9·91 ccm 0·1053-norm. Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet: 93·5 — gefunden 93·6.

Dichlorbernsteinsaures Baryt + Baryt. Temp.: 25·0°.

Tabelle 6.

Lösungen aus ca. 0·18 g Säure und berechneter Menge 0·1053-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}03510$. $[ba'] = 0{\cdot}1053$.

t	x	$a-x$	C
120	0·01199	0·02311	0·123
750	0·02664	0·00846	0·120
			$C = 0{\cdot}1215$

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **84**, 145 (1911).

Tabelle 7.

Lösungen aus 0·1024 g Säure, 15·60 ccm 0·1053-norm. Baryt und 10·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02139$. $[ba'] = 0{\cdot}0642$.

t	x	$a-x$	C
180	0·00564	0·01575	0·0929
1035	0·01439	0·00700	0·0929
			$C = 0{\cdot}0929$

Tabelle 8.

Lösungen aus 0·1024 g Säure, 15·60 ccm 0·1053-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01538$. $[ba'] = 0{\cdot}0461$.

t	x	$a-x$	C
200	0·00296	0·01242	0·0775
1100	0·00879	0·00659	0·0788
			$C = 0{\cdot}0781$

Dichlorbernsteinsaures Natron + Natron. Temp. 25·0°.

Tabelle 9.

Lösungen aus ca. 0·14 g Säure und berechneter Menge 0·1197-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}03990$. $[Na'] = 0{\cdot}1197$.

t	x	$a-x$	C
600	0·01284	0·02706	0·0198
2280	0·02575	0·01415	0·0200
			$C = 0{\cdot}0199$

Tabelle 10.

Lösungen aus 0·1724 g Säure, 23·11 ccm 0·1197-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02139$. $[Na'] = 0{\cdot}0642$.

t	x	$a-x$	C
965	0·00530	0·01609	0·0160
3900	0·01213	0·00926	0·0157
			$C = 0{\cdot}0158$

Übersichtstabelle I.

Tabelle	$a = b$	$[ba']$	$[Na']$	C	$\frac{C}{[ba']^{1/2}}$	$\frac{C}{[Na']^{1/3}}$
6	0·03510	0·1053	—	0·1215	0·374	—
7	0·02139	0·0642	—	0·0929	0·367	—
8	0·01538	0·0461	—	0·0781	0·364	—
9	0·03990	—	0·1197	0·0199	—	0·0404
10	0·02139	—	0·0642	0·0158	—	0·0396

Da ich nur eine kleine Quantität dieser Säure zur Verfügung hatte, und da sie sich nur während der Sommermonate darstellen lässt, konnten jetzt nur wenige Versuche angestellt werden. Jedenfalls zeigen die gemachten Messungen, dass ein bedeutender Unterschied in dem

Effekt von Baryt und Natron bei Einwirkung auf Dichlorbernsteinsäure vorhanden ist. Baryt verursacht eine sechsmal so grosse Geschwindigkeit wie Natron in Lösungen derselben Konzentration (siehe Tabelle 7 und 10). Den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskoeffizienten und Kationkonzentrationen betreffend, gilt die Holmbergsche Gleichung $\frac{C_1}{C_2} = \left(\frac{[M_1^{\cdot}]}{[M_2^{\cdot}]}\right)^d$, aber während für Natron der Exponent d denselben Wert ($^1/_3$) hat, welchen Holmberg bei der Racemdibrombernsteinsäure sowohl für Kali als auch für Natron, Baryt und Kalk gefunden hat (siehe die siebente Kolumne der Übersichtstabelle I!), muss man bei Baryt $d = {}^1/_2$ setzen (siehe die sechste Kolumne der Übersichtstabelle I!)

3. Versuche mit Monobrombernsteinsäure.

Bei Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf Monobrombernsteinsäure und ihre Salze wird unter verschiedenen Versuchsbedingungen Fumar- oder Äpfelsäure oder ein Gemisch dieser Säuren erhalten. Diese Verhältnisse sind besonders von S. Tanatar[1]), P. Walden[2]), W. Müller[3]) und F. Suckert[4]) erforscht worden. Walden hat die Zersetzungen dieser Säure in alkalischer Lösung durch mehrere verschiedene Basen untersucht und dabei gefunden, dass die vorteilhaftesten Bedingungen für die Bildung von Äpfelsäure grosse Verdünnung und niedrige Temperatur sind, während bei grössern Konzentrationen und höhern Temperaturen hauptsächlich Fumarsäure gebildet wird. Nach Müller wird bei Einwirkung von Alkalien auf Brombernsteinsäure nur Äpfelsäure gebildet. W. Lossen und E. Mendthal[5]), welche später u. a. die Einwirkung von Natron auf die Brombernsteinsäure in etwa $^1/_3$-molarer (also ziemlich konzentrierter) Lösung untersucht haben, geben als Reaktionsprodukt nur Fumarsäure an.

Meinesteils machte ich einen Versuch, die Reaktionsprodukte bei Einwirkung von 1 Äquiv. Baryt auf 1 Mol brombernsteinsaures Baryum (ca. 0·025 Mol/Liter) in wässeriger Lösung (Temp. 20°—25°) zu bestimmen, und fand dabei, dass ungefähr 40% der Säure in Fumarsäure übergingen, während der Rest eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure, natürlich Äpfelsäure, gab.

Aus dem jetzt Mitgeteilten geht hervor, dass bei Einwirkung von

[1]) Lieb. Ann. **273**, 36, (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3146 (1897) und **32**, 1833 (1899).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 483 (1902).
[4]) W. Müller und F. Suckert, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2598 (1904).
[5]) Lieb. Ann. **348**, 261 (1906).

Basen auf brombernsteinsaure Salze die folgenden Reaktionen vor sich gehen:

I $OC\bar{O}CHBr.CH_2\bar{C}OO + \bar{O}H = O\bar{C}\bar{O}CH:CH\bar{C}OO + H_2O + \bar{B}r$

und II $OC\bar{O}CHBr.CH_2\bar{C}OO + \bar{O}H = O\bar{C}\bar{O}CH(OH).CH_2\bar{C}OO + \bar{B}r$

wobei die Ausbeuten an den verschiedenen Produkten von den Versuchsbedingungen abhängig sind. Beide Reaktionen sind bimolekular, und man sollte daher erwarten, dass der zeitliche Verlauf der alkalischen Zersetzung von Brombernsteinsäure einer Differentialgleichung:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= C_1\ (a-x)^2 + C_2\ (a-x)^2 \\ &= (C_1 + C_2)\ (a-x)^2 \\ &= C\ (a-x)^2,\end{aligned}$$

wo C_1 und C_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen I, bzw. II bedeuten, folgen würde. Wenn beide Reaktionen nebeneinander und mit von der Verdünnung unabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten vor sich gingen, würde man einen Geschwindigkeitskoeffizient C erhalten, welcher konstant und $= C_1 + C_2$ sein sollte. In allen Versuchsserien (mit Ausnahme von Tabelle 17 mit 4 Äquiv. Base auf 1 Mol Salz) steigt indessen C ununterbrochen und immer schneller mit der Verdünnung, was mit dem oben erwähnten Verhältnis in Zusammenhang stehen dürfte, dass Reaktion I sich hauptsächlich in mehr konzentrierter und Reaktion II sich in mehr verdünnter Lösung geltend macht. Es ist daher wahrscheinlich, dass wenigstens C_2 (und vielleicht auch C_1) eine Funktion der Verdünnung ist. Durch Vergleich von Tabelle 15 mit Tabelle 16 geht hervor, dass keine Autokatalyse mit im Spiel ist. Die Tabelle 16 ist dadurch erhalten, dass die in der Tabelle 14 nach 140 Minuten gemessene Konzentration der unzersetzten Brombernsteinsäure ($a - x = 0{\cdot}00723$) zur Initialkonzentration genommen worden ist. Die Konzentration der Reaktionsprodukte ist also hier grösser als in den entsprechenden Versuchen in Tabelle 15, aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist doch nicht grösser, sondern eher etwas kleiner als in dieser Serie[1]).

Die verwendete Brombernsteinsäure war aus gewöhnlicher Asparagin-

[1]) In den Serien mit $a = b$ können die Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^{4/3}$ $\left(\text{integriert } {}^1/_3\,k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{\sqrt[3]{a-x}} - \frac{1}{\sqrt[3]{a}}\right]\right)$ approximativ repräsentiert werden, wie die Werte unter ${}^1/_3\,k$ in der fünften Kolumne jeder Serie zeigen. — Es scheint übrigens nicht unmöglich zu sein, dass auf die eine Reaktion (die Äpfelsäurebildung) ein monomolekulares Zeitgesetz folgt. Die

säure durch Behandeln mit Brom und Stickoxyd nach Waldens[1]) Vorschrift dargestellt und zum Schluss durch Fällen mit Benzol aus Essigätherlösung rein in kristallisierter Form erhalten.

0·1147 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 11·06 ccm 0·1053-normales Baryt.

Äquiv.-Gew.: berechnet: 98·5 — gefunden: 98·5.

Nach einstündigem Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge und Neutralisieren mit Salpetersäure verbrauchten 0·1462 g Substanz 7·49 ccm 0·0994-norm. Silbernitratlösung.

Brom: berechnet: 40·59% — gefunden: 40·72%.

Brombernsteinsaures Baryt + Baryt. Temperatur 25·0°.

Tabelle 11.

Lösungen aus ca. 0·20 g Säure und berechneter Menge 0·1053-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}03510$. $[ba'] = 0{\cdot}1053$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_3\,k$
30	0·00465	0·03045	0·145	0·0049
65	0·00900	0·02610	0·151	0·0049
140	0·01599	0·01911	0·170	0·0049
290	0·02344	0·01166	0·198	0·0047
600	0·02999	0·00511	0·279	0·0046

Tabelle 12.

Lösungen aus 0·2075 g Säure, 30·00 ccm 0·1053-norm. Baryt u. 0·5266 g ($BaBr_2 + 2Aq$).

$a = b = 0{\cdot}03507$. $[baBr] = 0{\cdot}1051$. $[ba'] = 0{\cdot}2103$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_3\,k$
30	0·00553	0·02954	0·178	0·0060
65	0·01037	0·02470	0·184	0·0058
140	0·01754	0·01753	0·204	0·0057
290	0·02497	0·01010	0·243	0·0054
600	0·03111	0·00396	0·373	0·0054

Tabelle 13.

Lösungen aus 0·1383 g Säure, 20·00 ccm 0·1053-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01755$. $[ba'] = 0{\cdot}0526$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_3\,k$
61	0·00323	0·01432	0·210	0·0044
130	0·00613	0·01142	0·235	0·0046
280	0·00978	0·00777	0·256	0·0043
540	0·01331	0·00424	0·331	0·0043

rechnerische wie experimentelle Prüfung dieser Möglichkeit behalte ich mir ausdrücklich vor.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 134 (1896).

Tabelle 14.

Lösungen aus 0·1210 g Säure, 17·50 ccm 0·1053-norm. Baryt und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01068$. $[ba'] = 0{\cdot}0320$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_2\,k$
140	0·00345	0·00723	0·319	0·0045
280	0·00561	0·00507	0·370	0·0046
560	0·00819	0·00249	0·550	0·0051

Tabelle 15.

Lösungen aus 0·1077 g Säure, 15·57 ccm 0·1053-norm. Baryt und 60·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}00723$. $[ba'] = 0{\cdot}0217$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_2\,k$
140	0·00226	0·00497	0·449	0·0049
420	0·00478	0·00245	0·642	0·0053

Tabelle 16.

Siehe S. 628.

$a = b = 0{\cdot}00723$. $[ba'] = 0{\cdot}0320$.

t	x	$a-x$	C
140	0·00216	0·00507	0·421
420	0·00474	0·00249	0·627

Tabelle 17.

Lösungen aus ca. 0·15 g Säure und berechneter Menge 0·1053-norm. Baryt.

$a = 0{\cdot}01755$. $b = 4\,a = 0{\cdot}07020$. $[ba'] = 0{\cdot}1053$.

t	x	$a-x$	$b-x$	C
30	0·00386	0·01369	0·06634	0·121
65	0·00714	0·01041	0·06306	0·121
105	0·00996	0·00759	0·06024	0·124
160	0·01236	0·00519	0·05784	0·122
				$C = 0{\cdot}122$

Brombernsteinsaures Natron + Natron. Temperatur 25·0°.

Tabelle 18.

Lösungen aus ca. 0·20 g Säure und berechneter Menge 0·09198-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}03066$. $[Na'] = 0{\cdot}0920$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_2\,k$
60·5	0·00596	0·02470	0·130	0·0039
150	0·01208	0·01858	0·141	0·0039
230	0·01606	0·01460	0·156	0·0039
360	0·02054	0·01012	0·184	0·0049
700	0·02662	0·00397	0·313	0·0045

Tabelle 19.

Lösungen aus 0·1617 g Säure, 26·77 ccm 0·09198-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01755$. $[Na'] = 0{\cdot}0526$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_2 k$
120	0·00518	0·01237	0·199	0·0040
300	0·00986	0·00769	0·244	0·0041
570	0·01381	0·00374	0·369	0·0045
720	0·01480	0·00275	0·425	0·0046

Tabelle 20.

Lösungen aus 0·1292 g Säure, 21·39 ccm 0·09198-norm. Natron und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01068$. $[Na'] = 0{\cdot}0320$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_2 k$
140	0·00322	0·00746	0·289	0·0041
280	0·00540	0·00528	0·342	0·0043
560	0·00797	0·00271	0·492	0·0047

Brombernsteinsaures Baryt + Baryt. Temperatur 50·0°.

Tabelle 21.

Lösungen aus ca. 0·20 g Säure und berechneter Menge 0·1053-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}03510$. $[ba'] = 0{\cdot}1053$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_2 k$
4	0·01147	0·02363	3·46	0·108
10	0·02144	0·01366	4·47	0·113
20	0·02906	0·00604	6·85	0·122

Brombernsteinsaures Natron + Natron. Temperatur 50·0°.

Tabelle 22.

Lösungen aus 0·2299 g Säure, 29·25 ccm 0·1197-norm. Natron und 4·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}03510$. $[Na'] = 0{\cdot}1053$.

t	x	$a-x$	C	$^1/_2 k$
4	0·01015	0·02495	2·90	0·092
10	0·02017	0·01493	3·85	0·101
20	0·02844	0·00666	6·08	0·113

Wenn also diese Versuche nicht mathematisch gut vergleichbare Resultate gegeben haben, so kann man doch einen deutlichen, wenn auch kleinen Unterschied in dem Effekt bei Einwirkung von Baryt und von Natron auf die Monobrombernsteinsäure konstatieren. Am besten

sieht man dies beim Vergleich von Tabelle 14 mit Tabelle 20 und von Tabelle 21 mit Tabelle 22. Auch zeigt der Vergleich von Tabelle 11 mit Tabelle 12, dass Gegenwart von einem Neutralsalz, in diesem Fall Brombaryum, die Geschwindigkeit, jedenfalls im Anfang, vergrössert. Wenn die Umsetzung in jeder Serie hinreichend gross geworden ist, d. h. bei zunehmender Verdünnung, scheint der Einfluss der Neutralsalze, sowie der von der Natur der Base bedingte Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten immer kleiner zu werden, um schliesslich zu verschwinden. Dies Verhältnis ist vielleicht so zu erklären, dass die Metallionen die Fumarsäurebildung katalysieren, gegen die Äpfelsäurebildung aber indifferent sind.

4. Versuche mit Monochlor- und -bromessigsäure.

Die Zersetzungen der Chloressigsäure durch Wasser und Natron gehören ja zu den Reaktionen, welche grundlegend für die klassische Arbeit van 't Hoffs: „Etudes de dynamique chimique" waren. Untersuchungen von Schwab[1]) über die Einwirkung von Natron auf Chloressigsäure haben gezeigt, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten unabhängig von den Anfangskonzentrationen sind, wenn diese nur hinreichend klein sind, aber mit ihnen wachsen, wenn ein gewisser Grenzwert überschritten ist. van 't Hoff versucht, dies dadurch zu erklären, dass bei grössern Anfangskonzentrationen das Volumen der reagierenden Stoffe nicht neben dem Totalvolumen zu vernachlässigen ist. — Die Verseifung verschiedener Chloracetate in anfangs neutralen Lösungen ist später von J. H. Kastle und B. C. Keiser[2]) untersucht worden, wobei sie gefunden haben, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten fast unabhängig von der Natur der in den Salzen eingehenden Basen sind. Neulich hat G. Senter[3]) ausgedehnte Untersuchungen über die Zersetzungen der Chlor- und Bromessigsäuren in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen vorgenommen und auch den Einfluss von Neutralsalzen auf diese Reaktionen studiert. Der Kürze wegen werden hier nur einige seiner Resultate mit alkalischen Lösungen erwähnt. Ähnlich wie Schwab hat er dabei Natron verwendet[4]), und auch er hat gefunden, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten mit geringern Anfangskonzentrationen kleiner werden. Neutralsalzwirkungen wurden in Lösungen studiert, welche in bezug auf die reagierenden Stoffe 0·1-norm. und auf die zu-

[1]) van 't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik 1896, S. 15.
[2]) Amer. Chem. Journ. **15**, 471 (1893).
[3]) Journ. Chem. Soc. **91**, 460 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 511 (1910).
[4]) Siehe auch H. v. Euler, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

gesetzten Natriumsalze 1-norm. waren. Dabei zeigte es sich, dass ohne Ausnahme alle Natriumsalze die Geschwindigkeit der Reaktion vergrössern, und dass die Vergrösserung, insofern es sich um Salze von Mineralsäuren handelt, unabhängig von der Natur der Säure ist.

Bis jetzt hat kein Forscher es als lohnend angesehen, zu untersuchen, ob die Zersetzungsgeschwindigkeiten von der Natur der Base abhängig sind, wohl weil es als selbstverständlich angesehen wurde, dass hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Estersaponifikationen herrschen sollten. Wegen der Beziehungen, welche bei den Dihalogenbernsteinsäuren gefunden worden sind, schien es mir jedoch angemessen, eine experimentelle Prüfung dieser Frage vorzunehmen, und im folgenden werde ich über einige orientierende Versuche berichten. — Zur Verwendung kamen von Kahlbaum bezogene Chlor- und Bromessigsäuren, welche durch Destillation im Vakuum gereinigt und dann in zugeschmolzenen Glasröhrchen aufbewahrt wurden. Bei den Ausführungen der Messungen wurde hier unmittelbar vor dem Ingangsetzen der Versuche eine ziemlich konzentrierte wässerige Lösung der betreffenden Säure bereitet, und durch Titrieren wurde die Menge Lauge bestimmt, welche 2·00 ccm dieser Lösung entsprach. In jeden Reaktionskolben wurde dann die berechnete Menge Lauge hineingelassen und nach Temperieren 2·00 ccm der ebenfalls temperierten Säurelösung einpipettiert.

Chloressigsaures Baryt + Baryt. Temperatur 25·0°.

Tabelle 23.

Lösungen aus 28·64 ccm 0·1053-norm. Baryt und 2·00 ccm Säurelösung (14·32 ccm Lauge entsprechend).

$a = b = 0{\cdot}04921$. $[ba'] = 0{\cdot}0984$.

t	x	$a-x$	C
520 . 60	0·00636	0·04285	0·000097
1050 . 60	0·01072	0·03849	0·000090
1150 . 60	0·01288	0·03633	0·000104
			$C = 0{\cdot}000097$

Tabelle 24.

Lösungen aus 28·64 ccm 0·1053-norm. Baryt, 2·00 ccm Säurelösung (14·32 ccm Lauge entsprechend) und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02978$. $[ba'] = 0{\cdot}0596$.

t	x	$a-x$	C
1050 . 60	0·00412	0·02566	0·000086
1150 . 60	0·00445	0·02533	0·000086
			$C = 0{\cdot}000086$

Chloressigsaures Natron + Natron. Temperatur 25·0°.

Tabelle 25.

Lösungen aus 25·22 ccm 0·1197-norm. Natron und 2·00 ccm Säurelösung (12·61 ccm Lauge entsprechend).

$a = b = 0{\cdot}05545$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1109$.

t	x	$a-x$	C
520.60	0·00448	0·05097	0·000051
1050.60	0·00893	0·04652	0·000055
1150.60	0·00954	0·04591	0·000054
			$C = 0{\cdot}000053$

Tabelle 26.

Lösungen aus 25·22 ccm 0·1197-norm. Natron, 2·00 ccm Säurelösung (12·61 ccm Lauge entsprechend) und 24·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02947$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}0589$.

t	x	$a-x$	C
1050.60	0·00252	0·02695	0·000051
1150.60	0·00264	0·02683	0·000049
			$C = 0{\cdot}000050$

Bromessigsaures Baryt + Baryt. Temperatur 25·0°.

Tabelle 27.

Lösungen aus 27·66 ccm 0·1035-norm. Baryt und 2·00 ccm Säurelösung (13·83 ccm Lauge entsprechend).

$a = b = 0{\cdot}04910$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}0982$.

t	x	$a-x$	C
15.60	0·00738	0·04172	0·00401
32·5.60	0·01420	0·03490	0·00425
60·5.60	0·02095	0·02815	0·00417
122.60	0·02969	0·01941	0·00425
262.60	0·03781	0·01129	0·00434
			$C = 0{\cdot}00420$

Bromessigsaures Natron + Natron. Temperatur 25·0°.

Tabelle 28.

Lösungen aus 26·86 ccm 0·1197-norm. Natron und 2·00 ccm Säurelösung (13·43 ccm Lauge entsprechend).

$a = b = 0{\cdot}05570$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1114$.

t	x	$a-x$	C
16.60	0·00688	0·04882	0·00264
40·9.60	0·01476	0·04094	0·00264
96.60	0·02563	0·03007	0·00266
237.60	0·03776	0·01794	0·00265
520.60	0·04687	0·00883	(0·00305)
			$C = 0{\cdot}00265$

Übersichtstabelle II.

Chloressigsäure und

Baryt				Natron			
Tabelle	$a = b$	$[ba']$	C	Tabelle	$a = b$	$[Na']$	C
23	0·04921	0·0984	0·000097	25	0·05545	0·1109	0·000053
24	0·02978	0·0596	0·000086	26	0·02947	0·0589	0·000050

Bromessigsäure und

Baryt				Natron			
27	0·04910	0·0982	0·00420	28	0·05570	0·1114	0·00265

Wegen der verhältnismässig langen Versuchszeiten (bei der Chloressigsäure sogar sieben Wochen) konnten störende Einflüsse, wie die Einwirkung des Glases usw., nicht ganz vermieden werden. Die Genauigkeit der Bestimmungen ist daher bei der Chloressigsäure etwas kleiner als bei den andern Säuren. Es ist jedoch sicher konstatiert worden, dass der Effekt bei dem Baryt nicht unerheblich grösser als bei dem Natron ist, wenn diese Basen auf Chlor- und Bromessigsäuren einwirken. Ob dies als Kationkatalyse anzusehen ist, darüber möchte ich noch keine bestimmte Meinung äussern, aber für diese Annahme sprechen die Beobachtungen Senters, dass der Einfluss von Neutralsalzen auf die hier diskutierten Reaktionen in den meisten Fällen von dem Anion des zugesetzten Salzes unabhängig ist. Auch kann man dadurch eine Erklärung dafür erhalten, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten mit den Anfangskonzentrationen wachsen (Schwab, Senter). Am einfachsten dürfte man sagen können, dass die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von den Kationkonzentrationen mit den Erscheinungen der Neutralsalzwirkung übereinstimmen, während man von dem grossen Unterschied in den Zersetzungsgeschwindigkeiten bei Verwendung von Baryt und von Natron an die Phänomene bei den Dihalogenbernsteinsäuren erinnert wird, und dass also hier ein Übergang zwischen „Kationkatalyse" und „Neutralsalzwirkung" vorliegt. Ob übrigens diese Phänomene art- und nicht nur gradverschieden sind, werden wohl künftige Untersuchungen zeigen.

Es ist indessen durch Untersuchungen von G. Schreiber[1]) und neuerdings von W. Lossen und R. Eichloff[2]) bekannt, dass bei Zersetzung von Chlor- und Bromessigsäuren mit Basen in konzentrierten Lösungen auch Diglykolsäure gebildet wird, und dass dies in höherm Grad bei Einwirkung von Baryt als von Natron der Fall ist. Es ist daher denkbar, dass auch in so verdünnten Lösungen, wie in meinen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 436 (1876).

[2]) Lieb. Ann. **342**, 115 (1905).

Versuchen, neben der Hauptreaktion auch die folgenden Reaktionen vor sich gehen:

$$\overset{++}{Ba} + 2\bar{O}H + 2HOCH_2\bar{C}OO = Ba(OCH_2\bar{C}OO)_2 + 2H_2O,$$

$$2O\bar{C}OCH_2Br + Ba(O\bar{C}H_2\bar{C}OO)_2 = \overset{++}{Ba} + 2\bar{B}r + 2O\bar{C}OCH_2 . O . CH_2\bar{C}OO.$$

Der „Gang" des Geschwindigkeitskoeffizienten, welcher in Tabelle 27 verspürt werden kann und in den Tabellen 29 und 30 deutlicher hervortritt, wird vielleicht dadurch erklärt.

Bromessigsaures Baryt + Baryt. Temperatur 25·0°.

Tabelle 29.

Lösungen aus 42·84 ccm 0·1053-norm. Baryt und 2·00 ccm Säurelösung (14·28 ccm Lauge entsprechend).

$a = 0{\cdot}03353$. $b = 0{\cdot}06707$. $[ba'] = 0{\cdot}1006$.

t	x	$a-x$	$b-x$	C
20 . 60	0·00871	0·02482	0·05836	0·00402
50·3 . 60	0·01701	0·01652	0·05006	0·00411
120 . 60	0·02611	0·00742	0·04096	0·00421
				$C = 0{\cdot}00411$

Tabelle 30.

Lösungen aus 42·84 ccm 0·1053-norm. Baryt und 4·00 ccm Säurelösung (28·56 ccm Baryt entsprechend).

$a = 0{\cdot}06420$. $b = 0{\cdot}03210$. $[ba'] = 0{\cdot}0963$.

t	x	$a-x$	$b-x$	C
20·5 . 60	0·00845	0·05575	0·02365	0·00416
50 . 60	0·01604	0·04816	0·01606	0·00421
120 . 60	0·02484	0·03936	0·00726	0·00431
				$C = 0{\cdot}00423$

Übersichtstabelle III.

Bromessigsaures Baryt und Baryt.

Tabelle	a	$[ba']$	C
29	0·03353	0·1006	0·00411
27	0·04910	0·0982	0·00420
30	0·06420	0·0963	0·00423

Die Übersichtstabelle III zeigt, dass der Geschwindigkeitskoeffizient eine Tendenz hat, mit der Bromessigsäurekonzentration anzusteigen, d. h. zur gleichen Zeit wie die Möglichkeit für Diglykolsäurebildung grösser wird, und dies, obgleich die Kationkonzentration etwas kleiner wird. Wenn also diese Nebenreaktion nicht unberücksichtigt bleiben darf,

dürfte doch ihr Einfluss zu klein sein, um allein den Unterschied bei der Einwirkung von Baryt und Natron auf Chlor- und Bromessigsäure erklären zu können.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der bis jetzt gemachten Messungen sind, dass in verdünnten wässerigen Lösungen derselben Konzentration

1. Mesodibrombernsteinsäure von Baryt etwa zehnmal so schnell wie von Natron zersetzt wird, und dass gleichioniges Neutralsalz einen ziemlich grossen Einfluss hat,

2. Dichlorbernsteinsäure (Schmelzpunkt 210°) fünf- bis sechsmal so schnell von Baryt wie von Natron zersetzt wird (bei Versuchen mit Baryt und Baryumsalz war der Geschwindigkeitskoeffizient proportional der Quadratwurzel, mit Natron und Natriumsalz aber der Kubikwurzel aus der Kationkonzentration),

3. Monobrombernsteinsäure etwa gleich schnell von Baryt wie von Natron zersetzt wird, und Neutralsalze die Zersetzungen merkbar beschleunigen (wenigstens in nicht zu verdünnten Lösungen), und

4. Monochlor- und Monobromessigsäure von Baryt mit einer Geschwindigkeit zersetzt werden, die etwa fünf Drittel von der durch Natron bewirkten Zersetzungsgeschwindigkeit ist.

Lund, Medizinisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Februar 1912.

Zu meiner Arbeit: Über das Ausbleichen von Methylenblau im sichtbaren Spektrum.

Von

P. Lasareff.

(Eingegangen am 12. 3. 12.)

In einer freundlichen brieflichen Mitteilung hat mich Herr Dr. K. Gebhard (Höchst am Main) darauf hingewiesen, dass die erste Untersuchung der Farbenänderung beim Ausbleichen von Methylenblau bereits im Jahre 1909 von Hübl ausgeführt und vor kurzem in den „Wiener Phot. Mitteilungen" beschrieben wurde, ohne dass er jedoch die Ursache dieser Änderung zeigte. In einer Arbeit[1]) hat Herr Dr. K. Gebhard einige theoretische Betrachtungen über Konstitution und Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe und unter andern des Methylenblaus publiziert. Später hat Herr Dr. K. Gebhard das Ausbleichen des Methylenblaus experimentell weiter verfolgt, und seine orientierenden Versuche (Photogr. Korrespond. Dezember 1911) haben gezeigt, dass die Reaktion des Ausbleichens von Methylenblau in Luft keine umkehrbare ist. Alle diese Resultate wurden mit weissem Licht oder mit dem Licht, welches durch Lichtfilter gegangen war, gewonnen. In meiner Arbeit über das Ausbleichen von Methylenblau wurde die Zersetzung des Farbstoffs unter dem Einfluss der Lichtstrahlen im monochromatischen Licht quantitativ, und zwar photometrisch studiert.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **84**, 561 (1911).

Über das Ausbleichen von Methylenblau im sichtbaren Spektrum.

Von

K. Gebhard.

(Eingegangen am 12. 3. 12.)

Da mir Herr Dr. P. Lasareff vorstehenden Nachtrag zu seiner Abhandlung über das Ausbleichen von Methylenblau im Licht freundlichst zur Verfügung stellte, bin ich in der Lage, gleichzeitig zwei Punkte zu ergänzen, um spätern Missverständnissen vorzubeugen.

1. Was das Ausbleichen und Wiederentstehen von Methylenblau im Vakuum und in Gegenwart von Luft betrifft, so konnte hier folgendes klargestellt werden[1]): Im starken Sonnenlicht bleicht eine mit einer Mischung von Methylenblau und Glycerin angefärbte Gelatineplatte im Vakuum bedeutend schneller aus, als in Gegenwart von Luft, und zwar war die Färbung im Vakuum in drei Minuten vollständig verschwunden, während der Parallelversuch in Gegenwart von Luft zwei bis drei Stunden dauerte. Der Sauerstoff der Luft hemmt also, was ja nicht überraschend ist, den Reduktionsvorgang ganz beträchtlich. Bei der Reoxydation der beiden Versuchsplatten im Dunkeln zeigte es sich, dass der im Vakuum ausgebleichte Farbstoff in seiner ursprünglichen Nuance wiederentsteht, während der in Gegenwart von Luft ausgebleichte Farbstoff eine ausgesprochen violette Nuance zeigte. Es handelt sich in letzterm Falle um den gleichen Farbstoff, welcher bei Durchleiten von Luft durch eine alkalisch gemachte Lösung von Methylenblau entsteht. Hierbei wird die eine der beiden substituierten Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt. Ausser der Reduktionswirkung hatte also in Gegenwart von Luft gleichzeitig eine Oxydation stattgefunden. Je nach den äussern Bedingungen (Lichtverhältnisse usw.) ist übrigens die Oxydationswirkung um so viel stärker als der Reduktionsvorgang, dass der ausgebleichte Farbstoff im Dunkeln nicht wiederentsteht, dass also der Farbstoff vollständig zerstört wird. Ferner wurde gezeigt, dass die Reduktion nur bei einer bestimmten Lichtstärke, und zwar in direktem Sonnenlicht zustande kommt. Selbst bei ganz hellem

[1]) Phot. Korrespond. 1911, 364.

diffusen Tageslicht verändert sich der Farbstoff im Vakuum (also unter Bedingungen, welche für das Zustandekommen der Reduktion sehr günstig sind) auch bei längerer Belichtung gar nicht, während er unter den gleichen Bedingungen in Gegenwart von Luft ausbleicht, um nicht wieder zu entstehen (Oxydationswirkung). Dass Lasareff[1]) bei der Anwendung künstlichen Lichts stets ein Ausbleichen und Wiederentstehen des Farbstoffs erhielt, dürfte mit der Anwendung von monochromatischem Licht in Zusammenhang stehen[2]).

2. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von v. Hübl[3]) und entgegen den Angaben von Lasareff wurde eine Reduktionswirkung nur in Gegenwart von Glycerin erhalten. Als Ursache dieser verschiedenen Befunde kommen in erster Linie zwei Punkte in Betracht:

a) Handelsgelatine enthält häufig Hydrosulfit[4]), und zwar in sehr schwankenden Mengen; wenn die Versuche von Lasareff mit einer solchen Gelatine ausgeführt sind, wäre es verständlich, dass Gelatine in Verbindung mit Hydrosulfit die gleiche Wirkung ausüben kann, wie in Verbindung mit Glycerin.

b) P. Lasareff hat festgestellt[5]), dass die Reduktion von Methylenblau vornehmlich bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht stattfindet. Es wäre dann möglich, dass es sich in diesem Fall um ähnliche Verhältnisse handelt, wie ich sie bei Malachitgrün gefunden[6]), und dass auch bei Methylenblau die „einseitige" Beleuchtung (hauptsächlich bei Absorption des Chromophors) genügt, um die Reaktion auch in Abwesenheit eines Reduktionsmittels in die beschriebene Richtung zu lenken.

Welche dieser beiden Möglichkeiten vorliegt, bedarf noch der Aufklärung.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 661 (1912).
[2]) Vgl. hierzu Journ. f. prakt. Chemie 84, 584ff. (1911).
[3]) Wien. Mitt. 1909, 268.
[4]) v. Hübl, Phot. Rundschau 1912, 9.
[5]) Loc. cit.
[6]) Journ. f. prakt. Chemie 84, 587 (1911).

Photochemische Studien.

VI. Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von Brom.

Von

Joh. Plotnikow.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 2. 12.)

Inhalt.

1. Einleitung. 2. Die Versuchsmethode. 3. Die Versuchsergebnisse. 4. Allgemeine Betrachtungen. 5. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Einleitung.

Aus meinen Versuchen[1]) geht hervor, dass die Reaktionen, bei denen das Jodatom als lichtempfindliche Komponente auftritt, für den photochemischen Temperaturkoeffizienten unabhängig vom Lösungsmittel denselben Wert 1·4 ergeben. Zu gleicher Zeit wurde auch gefunden, dass das Maximum der Lichtempfindlichkeit bei diesen Reaktionen auf den blauen Teil des Spektrums fällt.

Das erste Stadium jeder photochemischen Reaktion besteht darin, dass das absorbierte Licht den Elektronenverband, aus denen das Atom zusammengebaut ist, derart erschüttert, dass ein Teil der Elektronen aus dem Verbande ausgestossen, eventuell die Elektronenbindungen untereinander stark gelockert werden.

Es ist anzunehmen, dass die Elektronenkonfiguration eines Atoms ein in weiten Grenzen beständiges Gebilde darstellt, und dass, dementsprechend, die mit der Elektronenkonfiguration aufs engste verbundene spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit und in erster Linie das Maximum derselben als ein photochemisches Charakteristikum dienen muss. Ähnliches müssen wir auch für den photochemischen Temperaturkoeffizienten erwarten.

Nun fragt es sich weiter, wie werden sich in dieser Hinsicht Brom und Chlor verhalten. Die beiden gehören auch zu der 7. Gruppe des

[1]) J. Plotnikow. Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908); **75**, 357, 385 (1910); **76**, 743 (1911).

periodischen Systems, und man hat viele Gründe, anzunehmen, dass ihr innerer Bau aus den Elektronen dem des Jods weitgehend ähnlich ist. Ist diese Annahme richtig, so müssen sich diese beiden Elemente photochemisch dem Jod ähnlich verhalten, d. h. für den Temperaturkoeffizienten und für das Maximum der Lichtempfindlichkeit annähernd dieselben Werte ergeben.

Für Brom wurde von mir der Temperaturkoeffizient ebenfalls gleich 1·4 gefunden[1]). Was das Chlor anbetrifft, so liegt eine Messung von Slator[2]) vor, der den Wert 1·5 für die Reaktion der Chloraddition an Benzol erhalten hat. Es ist aber zu bemerken, dass die meisten Photochlorierungen von verschiedenen störend auftretenden Erscheinungen, auf die bei Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht immer genügend Rücksicht genommen wird, begleitet werden. Eine Neubestimmung des Temperaturkoeffizienten von Chlor wäre sehr erwünscht.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit bei den Reaktionen, bei denen das Brom als lichtempfindliche Komponente auftritt, wurde seinerzeit von Schramm und Zakrzewsky[3]) bestimmt. Diese Forscher fanden, dass das Maximum der Lichtempfindlichkeit im gelbgrünen Teile des Spektrums sich befindet. Man muss aber in Betracht ziehen, dass sie Sonnenlicht als Lichtquelle benutzt und die spektrale Energieverteilung derselben nicht berücksichtigt haben; deshalb können ihre Angaben für uns nicht entscheidend sein. Neuerdings wurden ähnliche Messungen von Bruner und Czarnezky[4]) an Bromsubstitution bei Toluol ausgeführt. Als Lichtquelle wurde die Uviollampe verwendet. In der Tabelle I sind die von ihnen erhaltenen Resultate wiedergegeben.

Tabelle I.

Wellenlängen	Energieverteilung nach den Wellenlängen in %	Verteilung der Geschwindigkeit in %	Verhältnis der beiden Grössen.
Gelbe Linie 579	36·1	49·3	1·4
Grüne „ 546	44·7	29·8	0·67
Blaue „ 436	19·2	19·2	1·0
Violette „ 405—408			

In der letzten Kolumne ist die Verteilung der Geschwindigkeit auf die gleiche, aber willkürliche Energieeinheit angegeben. Wie zu ersehen, ist sie keineswegs konstant, und die Geschwindigkeit ist somit nicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 573 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 513 (1903).
[3]) Wiener Berichte 96, 8 (1887).
[4]) Bull. de l'Acad. Cracovie 538 (1910).

unabhängig von deren Wellenlängen, wie es die beiden Forscher annehmen; vielmehr haben wir hier ein Minimum im grünen Teile und ein Maximum im gelben Teile; für die blauen und violetten Linien ist die Gesamtwirkung angegeben.

Weiter muss noch bemerkt werden, dass diese Forscher den ultravioletten Teil ganz und gar aus ihrem Betrachtungskreis ausgeschlossen haben, weil nach ihrer Meinung die ultravioletten Strahlen vollständig vom Wasser und Glas absorbiert werden. Nun ist ja bekannt, dass das Wasser für die ultravioletten Strahlen fast ebenso wie Quarz durchlässig ist, und dass das gewöhnliche Glas bis zu der Wellenlänge 350 $\mu\mu$ auch vollständig durchlässig ist; aus diesem Grunde ist es unmöglich, die intensive ultraviolette Linie 366 $\mu\mu$ vom Quecksilberspektrum zu vernachlässigen. Deswegen können diese Messungen für die oben aufgestellte Frage ebenso nicht beweisend sein, und mir schien es von Interesse, diese Frage nochmals einer Untersuchung zu unterwerfen.

Merkwürdig schien mir die Tatsache, dass die Lichtempfindlichkeit auf einen so grossen Teil des Spektrums sich ausbreitet. Aus den Versuchen der oben erwähnten Forscher geht deutlich hervor, dass die Wirkungszone von Orange bis in das Ultraviolett hinein sich erstreckt. Dies steht scheinbar im Widerspruch mit der bisher gemachten Erfahrung. Die untersuchten Beispiele ergeben uns, dass die Wirkungszone dicht am Anfange des Absorptionsspektrums liegt und einen verhältnismässig schmalen Streifen von etwa 60 $\mu\mu$ darstellt.

Erläutern wir das eben Gesagte an einigen quantitativ untersuchten Beispielen.

Bei der Oxydation von Chininsulfat durch Chromsäure tritt als lichtempfindliche Komponente nach Luther und Forbes[1]) das Chininsulfat und nicht die Chromsäure, wie es früher Goldberg angegeben hat, auf. Dementsprechend war zu erwarten, dass die Lichtempfindlichkeitszone am Anfang des Absorptionsspektrums von Chininsulfat, nämlich am Ende von Violett und am Anfange von Ultraviolett liegen wird. Die Versuche von Luther und Forbes bestätigen es auch; als die wirksamste Linie vom Quecksilberspektrum hat sich die violette 405—408, auf die fast 80 % der Gesamtwirkung (auf gleiche Energie bezogen) entfällt, erwiesen; der übrige Teil fällt auf die ultraviolette Linie 366. Bei der Jodwasserstoffoxydation[2]) wurde von mir gefunden, dass die Lichtempfindlichkeitszone im blauen und violetten Teile des Spektrums liegt, und dass auf die blaue Linie 436 der Uviollampe fast 100 % der

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 700 (1909).

[2]) Loc. cit.

Wirkung fällt. Auch bei Jodoform[1]) liegt die maximale Wirkung dicht am Anfang der Absorption, nämlich im blauen Teile, und auf die blaue Linie 436 fällt fast etwa 90 % der Gesamtwirkung (wieder auf gleiche Energie bezogen).

Diese Tatsachen drängen uns zu der Schlussfolgerung, dass der Streifen der „photochemischen Absorption" immer an dem langwelligen Ende des Absorptionsspektrums sich befindet, sehr schmal zu sein scheint, und dass nur in diesem Gebiete die photochemische Wirkung erfolgt. Im übrigen Teil des Absorptionsspektrums erfolgt die reine thermische Absorption; die beiden Streifen der photochemischen und der thermischen Absorption legen sich meistens teilweise übereinander und erschweren dadurch die Untersuchung der Eigenschaften der rein photochemischen Erscheinungen wesentlich. Im Gebiete des photochemischen Absorptionsstreifens muss die chemische Lichtwirkung überall proportional der absorbierten Lichtmenge sein, das Güteverhältnis der Lichtenergie und auch der photochemische Temperaturkoeffizient dürfen mit der Wellenlänge ihre Werte nicht verändern.

Alle diese Beziehungen müssen am deutlichsten in den Fällen zum Vorschein kommen, in denen keine thermische Absorption existiert, und somit nur der Streifen der photochemischen Absorption mit seinen charakteristischen photochemischen Eigenschaften allein gegenwärtig ist. Derartige einfache oder sozusagen primitive Fälle sind schon untersucht worden, nämlich von Lasareff[2]) und Schwezow[3]). Der erste hat bei dem Farbausbleichen in dünnen Kollodiumhäutchen die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit des Ausbleichens und der absorbierten Lichtmenge unabhängig von der Wellenlänge gefunden, also damit die Konstanz des Nutzeffekts in dem ganzen Streifen bewiesen; in diesem einfachen Falle fällt das Maximum der Lichtempfindlichkeit selbstverständlich mit dem Maximum der Lichtabsorption in dem Absorptionsstreifen zusammen; der zweite hat wiederum die Unabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wellenlänge bei denselben Farbstoffen im Gebiete des Absorptionsstreifens gefunden. Leider ist bei diesen beiden Untersuchungen die rein chemische Seite vollständig im Dunkeln, denn die Zusammensetzung und chemische Struktur der angewandten Farbstoffe ist unbekannt.

Dieses einfache Bild ändert sich sofort, sowie wir nur zu komplizierten Fällen übergehen. Haben wir z. B. zwei Streifen der photo-

[1]) Loc. cit.

[2]) Ann. d. Physik [4] **24**, 661 (1907).

[3]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 65 (1910).

chemischen Absorption, die voneinander getrennt sind, so werden in beiden die obenerwähnten Beziehungen, aber mit verschiedenen, ihnen eigentümlichen Faktoren, wie der Nutzeffekt und Temperaturkoeffizient, auftreten. Legen sich aber die beiden Streifen teilweise übereinander, so wird es schon viel schwieriger sein, die Faktoren für die beiden Streifen zu bestimmen; ein möglicher Fall ist von Lasareff bei Farbstoffausbleichen zwar besprochen, aber nicht näher quantitativ untersucht worden. Bedeutend schwieriger sind die Fälle der Untersuchung zugänglich, wo noch die thermische Absorption dazukommt, und das ganze Spiel noch verwickelter erscheint.

Das Auftreten zweier Streifen der photochemischen Absorption kann verschiedene Gründe haben. Es kann davon herrühren, dass in dem Molekülverbande sich zwei lichtempfindliche Komponenten befinden. Derartige Fälle sind bisher nicht untersucht worden.

Neuerdings wurde von F. M. Jaeger[1]) gefunden, dass das Ferritrichloracetat im Lichte sich sehr lebhaft zersetzt und dabei Hexachloräthan, C_2Cl_6, als eigenartig riechenden, kristallinischen Niederschlag ausscheidet. Die Lichtwirkung fängt von den grünen Strahlen an, erstreckt sich auf den blauen und violetten Teil und erreicht eine beträchtliche Grösse im Ultraviolett. Wie weit es sich da ausdehnt, wird leider nicht angegeben. Jedenfalls ist die Wirkungszone sehr gross, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier zwei lichtempfindliche Komponenten, nämlich einerseits das Chloratom, anderseits das Eisenatom, wirksam sind. Es ist auch möglich, dass das Eisenatom hier nur als ein Lichtkatalysator auftritt. Jedenfalls wäre es sehr erwünscht, diese interessante Reaktion von diesem Standpunkte aus näher zu untersuchen.

Man kann sich auch Fälle vorstellen, wo zwei, eventuell mehrere Streifen der photochemischen Absorption nur einer lichtempfindlichen Komponente angehören; dann müssen sie auch miteinander eng verbunden sein, so dass beim Erschüttern eines Systems auch das andere zum Mitschwingen gezwungen wird; kommt hierzu noch die thermische Absorption, so wird die Untersuchung dieser Fälle sehr schwer ausfallen.

Es scheint beim Brom gerade dies der Fall zu sein. Denn wie schon oben erwähnt wurde, lässt die grosse Wirkungszone auf die Existenz zweier Streifen der photochemischen Absorption schliessen, und da das Spektrum sich noch weit nach dem Ultraviolett ausdehnt, so kommt hier noch die thermische Absorption hinzu. Das Absorptionsspektrum gibt eine Andeutung dahin, dass hier wirklich am Anfange

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. **20**, 295 (1911).

zwei verschiedene Streifen übereinandergelagert sind, die Messungen der Extinktionskoeffizienten[1]) von Brom in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigen dies; es hat sich nämlich ergeben, dass die beiden Teile, der gelbgrüne und der blauviolette, von verschiedenen Lösungsmitteln verschieden beeinflusst werden. Wäre das ein Streifen, so müsste die Einwirkung der Lösungsmittel auf den ganzen Streifen dieselbe sein.

Nun fragt es sich, wo wird nun das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegen: in dem ersten gelbgrünen oder in dem zweiten blauvioletten Streifen?

Sind die oben ausgesprochenen Massnahmen richtig, so muss das Lichtempfindlichkeitsmaximum im blauen Teile, also im zweiten Streifen liegen; und der erste muss also nur sekundären Ursprungs sein, der für den Bau des Atoms selbst aus den Elektronen nicht charakteristisch ist. Dies zu prüfen, ist auch der Gegenstand dieser Untersuchung.

2. Versuchsmethode.

Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen wurde dieselbe graphische Methode der Berechnung verwendet, die zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten von Brom diente und in der vorletzten Mitteilung[2]) ausführlich behandelt wurde. Auch die Herstellung der Lösungen von Brom und Zimtsäure geschah auf die früher beschriebene Weise, und die Ausführung der Versuche blieb ebenfalls dieselbe. Deshalb kann die nochmalige Beschreibung derselben hier unterlassen werden. Hier sei aber näher auf die Herstellung der quantitativen Lichtfilter eingegangen.

Die praktische Lösung der Frage über die Isolierung von monochromatischem Lichte bei beliebiger Lichtquelle ist für jeden Photochemiker von grosser Bedeutung. Es gibt zwei Methoden, die zur Isolierung des Lichts von gewünschter Wellenlänge dienen; die eine beruht darauf, dass aus dem spektral zerlegten Lichte der gewünschte Teil des Spektrums herausgeschnitten wird, indem das unerwünschte abgeblendet wird; die zweite ist die Methode der monochromatischen Lichtfilter, die darauf beruht, dass bestimmte Farbstoffkombinationen imstande sind, das ganze Spektrum ausser einem schmalen Gebiete zu absorbieren. Durch zweckmässige Anwendung verschiedener Farbstoffkombinationen ist es möglich, auf diese Weise beliebige Teile des sichtbaren Spektrums zu isolieren. Viele Forscher sind geneigt, der ersten Methode den Vorzug zu geben, weil sie viel einfacher erscheint. Ich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 357 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 573 (1912).

glaube, dass es ein Irrtum ist, der darauf beruht, dass wir bisher noch keine guten quantitativen Lichtfilter besitzen, und ihre Herstellung gegenwärtig keine so einfache Aufgabe ist; das ist aber selbstverständlich nur die Frage der Zeit; ich hoffe, dass wir in der nächsten Zukunft im Besitz solcher quantitativer Lichtfilter (jedenfalls für das Quecksilberbogenlicht), die allen Forderungen entsprechen, sein werden, und dass diese Methode keineswegs der ersten an Bedeutung nachstehen wird; in vielen Fällen wird sie sogar vorzuziehen sein.

In der letzten Abhandlung wurden die Extinktionskoeffizienten einer Reihe von Farbstoffen gemessen. Hier wollen wir die Ergebnisse dieser Untersuchung zur Herstellung quantitativer Lichtfilter für den sichtbaren Teil der Uviollampe verwenden.

Als Lichtfilter für die gelbe Linie 579 $\mu\mu$ wurde die Erythrosinlösung in 0·1-norm. Kaliumbichromatlösung $\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$ gewählt. Die Schichtdicke in allen Reaktionsröhren des Lichtthermostats betrug 1·2 cm. Erythrosin wurde in der Konzentration 0·1 g pro Liter genommen. Die Werte der Extinktionskoeffizienten [siehe Tabelle 53 der letzten Abhandlung[1])] gestatten uns, den durchgelassenen Teil des Lichts für die gelben Strahlen gleich 83·3 %, für die grünen = 0·7 % berechnen. Die blauen, violetten und ultravioletten werden praktisch überhaupt nicht durchgelassen. Da es in unserm Falle hauptsächlich nur auf die Bestimmung des Maximums der Lichtempfindlichkeit ankommt, so können wir den geringen Teil der durchgelassenen grünen Strahlen vernachlässigen und annehmen, dass wir hier vor uns praktisch monochromatisches gelbes Licht von der Wellenlänge 579 $\mu\mu$ haben. Zur Isolierung der grünen Strahlen wurde 0·1 g Säuregrün pro Liter einer 0·1-norm. Kaliumbichromatlösung $\left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6}\right)$ benutzt. Die Berechnung (siehe Tabelle 53 derselben Abhandlung) ergibt uns, dass 26·4 % grüner Strahlen (546 $\mu\mu$) und 0·8 % gelber Strahlen (579 $\mu\mu$) durchgelassen werden. Blaue und violette werden vollständig absorbiert. Zur Isolierung der blauen Strahlen (436 $\mu\mu$) wurde eine Lösung von Rhodamin (0·02 g pro Liter einer 2 %igen Chininsulfatlösung) gewählt. Auf Grund der Ergebnisse der Tabellen 67 derselben Abhandlung geht hervor, dass von den gelben Strahlen 0·9 %, grünen 0·03 %, blauen 69·5 % und violetten 0·6 % durchgelassen werden. Bei Berechnung der Absorption der violetten Strahlen wurde angenommen, dass die Absorption sich aus der Absorption von reinem Chininsulfat und reinem Rhodamin summiert.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 369 (1912).

In der Tat ist aber zu erwarten, dass die Absorption noch grösser ausfallen wird, da die Extinktionskoeffizienten der Gemische grösser als die Summe der Bestandteile sich erweisen.

Zur Isolierung der violetten Strahlen konnte ich bisher kein geeignetes Lichtfilter finden. Ich habe die Lösung von Jod in CCl_4 gewählt. Diese Lösung absorbiert stark die blauen, gelben und grünen Strahlen und lässt die violetten und ultravioletten stark durch. Leider konnte ich nicht die Extinktionskoeffizienten für die ultraviolette Linie 366 $\mu\mu$ bestimmen, und es wurde die willkürliche Annahme gemacht, dass die Absorptionsfähigkeit der Ultravioletten der der Violetten gleich ist. Weiter muss noch hinzugefügt werden, dass der Extinktionskoeffizient der Jodlösung in CCl_4 für Violett eine veränderliche Grösse ist (siehe Tabelle 68 derselben Abhandlung), und deshalb wurde der Extinktionskoeffizient einer alten Lösung gleich 4·7 genommen. Es wurde 0·0429-norm. Jodlösung (J) genommen. Daraus lässt sich berechnen, dass 1·9 % blauer Strahlen, 56·8 % violetter und ebensoviel der ultravioletten durchgelassen waren.

Wie zu ersehen, sind diese Lichtfilter noch weit davon entfernt, was sie sein sollten; für strenge quantitative Untersuchungen sind sie noch unbrauchbar. Weiter kommt noch der üble Umstand hinzu, dass manche ziemlich unbeständig sind, und man gezwungen ist, immer mit frisch hergestellten Lösungen zu arbeiten. Da wir aber bisher keine bessern besitzen, und da die Frage, die wir zu lösen bestrebt sind, mehr einen qualitativen Charakter trägt, so habe ich mich entschlossen, diese Filter für die Bestimmung der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit bei den Reaktionen: Brom + Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung und Brom + Benzol zu verwenden.

Stellen wir übersichtlichkeitswegen die eben berechneten Resultate zusammen:

Tabelle 2.

Schichtdicke 1·2 cm.		Durchlässigkeit der Strahlen in %	Lichtfilter
Gelbe Linie	579 $\mu\mu$	83·3 %	Erythrosin + Kaliumbichromat
Grüne Linie	546 „	26·4	Säuregrün + Kaliumbichromat
Blaue Linie	436 „	69·5	Rhodamin + Chininsulfat
Violette Linie	405–408 „	56·8	Jod in CCl_4.
Ultraviolette Linie	366 „	56·8	
(Willkürliche Annahme.)			

Wie gesagt, wird die Ausarbeitung der geeigneten quantitativen Lichtfilter noch viel Arbeit kosten. Aber diese Arbeit muss gemacht werden, und je schneller, desto besser.

3. Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden in dem Plotnikowschen Lichtthermostaten I[1]) ausgeführt. Die Bedeutung der Buchstaben in den nachstehenden Tabellen ist die folgende:

Br = Bromkonzentration (Br pro Liter),
T^0 = Temperatur,
t' = Zeit in Minuten.

Bromaddition an Zimtsäure in CCl_4.

Tabelle 3.

Zimtsäure 0·7-norm. $T = 20·5°$.

Alle Strahlen		Glasscheibe		Blaue Strahlen	
t'	$(Br).10^{-6}$	t'	$(Br).10^{-6}$	t'	$(Br).10^{-6}$
0	2912	0	2912	0	2912
1	2592	3	1920	2	2592
2	2240	10	1024	4·5	2208
4	1760	15	640	8	1888
6	1440	20	400	12	1568
10	1024	30	160	16	1280
14	720			19	1120
18·5	480			24	864
22	352			31	640
32	160			35	528
				55	208

Violette Strahlen		Grüne Strahlen		Gelbe Strahlen	
t'	$(Br).10^{-6}$	t'	$(Br).10^{-6}$	t'	$(Br).10^{-6}$
0	2912	0	2912	0	2912
4	2560	14	2432	17	2390
8	2208	20	2240	37	2240
12	1920	28	2040	56	1990
18·5	1536	40	1792	73	1760
24	1280	50	1632	96	1520
26·5	1192	76	1280	110	1360
32	960	90	1152		
40	768	112	960		
50	560				
60	416				

Tabelle 4.

Konzentration $(Br).10^{-6}$	Die verflossene Zeit für Alle Strahlen	Blaue Strahlen	Violette Strahlen	Grüne Strahlen	Gelbe Strahlen
2912	0	0	0	0	0
2800	0·25	0·5	1·0	3·0	4·5
2700	0·55	1·2	2·0	5·5	9·5

[1]) Photochemische Versuchstechnik. Leipzig (1912).

Konzentration $(Br) . 10^{-6}$	Die verflossene Zeit für Alle Strahlen	Blaue Strahlen	Violette Strahlen	Grüne Strahlen	Gelbe Strahlen
2600	0·80	1·7	3·0	8·5	15·0
2500	1·1	2·4	4·0	11·5	20·0
2400	1·5	3·0	5·5	15·0	26·5
2300	1·75	3·7	6·6	18·0	33·0
2200	2·1	4·6	8·0	21·5	40·0
2100	2·5	5·6	9·4	25·5	47·0
2000	3·0	6·6	10·8	30·0	54·5
1900	3·5	7·8	12·5	34·5	62·0
1800	4·0	9·0	14·0	40·0	70·0
1700	4·5	10·5	16·0	45·5	78·5
1600	5·0	11·7	18·0	52·0	87·5
1500	5·7	13·0	20·0	59·0	
1400	6·5	14·5	22·0	67·0	
1300	7·5	16·0	24·0	75·0	
1200	8·2	17·6	26·5	84·0	
1100	9·2	19·5	29·0		
1000	10·4	21·4	32·0		

Tabelle 5.

Konzentration $(Br) . 10^{-6}$	Das Zeitverhältnis für Alle Strahlen	Blaue Strahlen	Violette Strahlen	Grüne Strahlen	Gelbe Strahlen
2912	0	0	0	0	0
2800	1	2·00	4·00	12·0	18·0
2700	1	2·18	3·63	10·0	17·3
2600	1	2·13	3·75	10·0	18·7
2500	1	2·18	3·64	10·5	18·6
2400	1	2·00	3·70	10·0	17·7
2300	1	2·11	3·77	10·3	18·8
2200	1	2·19	3·80	10·2	19·0
2100	1	2·24	3·76	10·2	18·1
2000	1	2·20	3·60	10·0	17·7
1900	1	2·23	3·57	10·0	17·5
1800	1	2·25	3·50	10·0	17·5
1700	1	2·33	3·55	10·1	17·5
1600	1	2·34	3·60	10·4	
1500	1	2·28	3·51	10·3	
1400	1	2·23	3·38	10·3	
1300	1	2·13	3·20	10·0	
1200	1	2·14	3·23	10·2	
1100	1	2·12	3·13		
1000	1	2·06	3·08		
	Mittel	2·17	3·55	10·3	18·0
Die Verteilung der Geschwindigkeiten in %	100 %	46·0 %	28·2 %	9·7 %	5·6 %

Bromeinwirkung auf Benzol.

Tabelle 6.

$T = 22°$.

Alle Strahlen		Glasscheibe		Blaue Strahlen	
t'	$(Br) . 10^{-6}$	t'	$(Br) . 10^{-6}$	t'	$(Br) . 10^{-6}$
0	4288	0	4288	0	4288
3	3808	5	3424	3	4160
5	3520	8	2880	6	4000
8	2880	17	1600	10	3744
11	2240	22	1232	14	3360
15	1696	32	800	17	2986
24	1088			26	2240
34	768			33	1920
				39	1696
				55	1216
				75	912

Violette Strahlen		Grüne Strahlen		Gelbe Strahlen	
t'	$(Br) . 10^{-6}$	t'	$(Br) . 10^{-6}$	t'	$(Br) . 10^{-6}$
0	4288	0	4288	0	4288
10	3910	21	4002	40	3936
19	3424	41	3700	110	3392
30	2816	60	3406	163	2880
40	2368	72	3104		
50	2080	82	2802		
80	1472	125	2050		
107	1088				
165	704				

Tabelle 7.

Konzentration $(Br) . 10^{-6}$	Die verflossene Zeit für Alle Strahlen	Blaue Strahlen	Violette Strahlen	Grüne Strahlen	Gelbe Strahlen
4288	0	0	0	0	0
4000	2·2	5·0	8·0	21	35
3850	3·3	7·6	11·3	32	56
3700	4·1	10·0	14·6	41	74
3550	5·3	12·0	17·2	52	92
3400	5·8	13·5	20·0	60	110
3250	6·5	15·0	22·5	66	125
3100	7·0	16·0	24·5	72	138
2950	7·7	17·0	27·0	77	154
2800	8·2	18·5	30·0	82	169
2650	9·0	20·0	33·0	87	
2500	9·5	22·0	37·0	93	
2350	10·6	24·0	40·0	100	
2200	11·6	27·0	46·0	109	
2050	12·6	30·0	51·0	125	

Tabelle 8.

Konzentration $(Br) \cdot 10^{-6}$	Alle Strahlen	Das Zeitverhältnis für Blaue Strahlen	Violette Strahlen	Grüne Strahlen	Gelbe Strahlen
4288	0	0	0	0	0
4000	1	2·27	3·64	9·55	16·0
3850	1	2·30	3·42	9·70	17·0
3700	1	2·44	3·56	10·0	18·0
3550	1	2·26	3·25	9·81	17·4
3400	1	2·32	3·45	10·4	18·9
3250	1	2·30	3·46	10·1	19·2
3100	1	2·28	3·50	10·3	19·7
2950	1	2·20	3·51	10·0	20·0
2800	1	2·25	3·65	10·0	20·6
2650	1	2·22	3·67	9·67	
2500	1	2·31	3·89	9·80	
2350	1	2·26	3·77	9·43	
2200	1	2·32	3·96	9·40	
2050	1	2·38	4·04	10·0	
	Mittel	2·28	3·58	9·74	18·5
Die Verteilung der Geschwindigkeiten in %	100 %	43·9 %	27·9 %	10·2 %	5·4 %

Tabelle 9.

		Bromaddition an Zimtsäure gef.	Bromaddition an Zimtsäure ber.	Bromeinwirkung auf Benzol gef.	Bromeinwirkung auf Benzol ber.
Gelbe Strahlen	579 $\mu\mu$	5·6 %	6·6 %	5·4 %	6·4 %
Grüne „	546 „	9·7 „	36·8 „	10·2 „	39·0 „
Blaue „	436 „	46·0 „	66·2 „	43·9 „	63·1 „
Violette „	405—408 „	28·2 „	49·7 „	27·9 „	49·1 „
Ultraviolette Strahlen	366 „				

Tabelle 10.

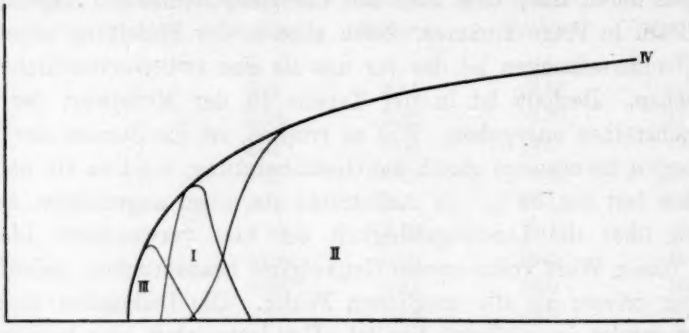
	Mittelwert aus beiden Versuchsreihen	Energieverteilung in willkürlichen Einheiten	Spektrale Verteilung der Geschwindigkeit auf willkürl. Energieeinheit
Gelbe Strahlen	6·5	12·8	0·51
Grüne „	37·9	19·2	1·96
Blaue „	64·6	4·88	13·2 (Maximum)
Violette und ultraviolette Strahlen	49·4	11·65	4·24
	158·4		

In der Tabelle 9 ist die Geschwindigkeitsverteilung für die idealen Lichtfilter, die 100% von jeder monochromatischen Strahlung durchlassen, mit Zuhilfenahme der Tabelle 2 berechnet worden. Es hat sich

dabei herausgestellt, dass die Schwankungen der Werte für die beiden Reaktionen in den Grenzen der Versuchsfehler liegen. Mit andern Worten heisst das, dass hier nur die photochemischen Eigenschaften von Brom in Frage kommen. Nach allen in der Einleitung angeführten Auseinandersetzungen ist das für uns als eine selbstverständliche Sache anzusehen. Deshalb ist in der Tabelle 10 der Mittelwert der beiden Versuchsreihen angegeben. Wie zu ersehen, ist die Summe der Einzelwirkungen keineswegs gleich der Gesamtwirkung, sondern sie übersteigt dieselbe fast um 50 %. In Anbetracht der oben angeführten Betrachtungen über die Leistungsfähigkeit der hier verwendeten Lichtfilter kann dieser Wert keine grosse Genauigkeit beanspruchen, jedenfalls ist er aber grösser als alle möglichen Fehler. Die Diskussion dieses Befundes erfolgt im nächsten Kapitel. Uns interessiert hier hauptsächlich die Frage über das Maximum. Die Tabelle 10 lässt uns deutlich erkennen, dass es, wie zu erwarten, im blauen Teile des Spektrums liegt. Somit findet die oben ausgesprochene Meinung noch eine weitere Stütze. Es scheint also tatsächlich der erste Streifen sekundärer Natur zu sein, und der Hauptstreifen der „photochemischen Absorption", der für das Bromatom charakteristisch ist, ist der zweite blauviolette. Berechnen wir das Verhältnis der Wirkungen der blauen Strahlen zu den übrigen violetten und ultravioletten, so erhalten wir, dass auf die blauen Strahlen etwa 76 % kommt. Bei der Berechnung haben wir die Absorption der violetten und ultravioletten Strahlen einander gleich angenommen, aber tatsächlich wird sie wohl im ultravioletten Teile geringer und der oben angegebene Wert noch grösser sein, also etwa 80—85 %. Wir erhalten wieder das ähnliche Resultat, wie für alle bisher untersuchten Fälle, die in der Einleitung besprochen sind.

Dieser merkwürdige Zusammenfall erweckt den Eindruck, dass die Kurven der photochemischen Absorption (des Hauptstreifens) im allgemeinen eine annähernd gleiche Gestalt haben, und es wäre sehr interessant, dieselben experimentell zu ergründen. In der Figur habe ich versucht, die Verhältnisse beim Brom in Gestalt von Kurven zu versinnbildlichen. Wir können uns auf Grund dieser Abbildung sehr leicht verschiedene andere Fälle, die in der Einleitung besprochen wurden, vorstellen. So z. B. der einfachste Fall wird der sein, dass nur der Streifen der photochemischen Absorption I zugegen ist, wie bei den Farbausbleichen; weiter bei Jodwasserstoff-, Jodoform- und Chininoxydation haben wir den Fall I und II, also es kommt noch die thermische Absorption hinzu. Dies ist wohl der häufigst vorkommende Fall. Bei Bromaddition und Substitution haben wir den Fall I, II und III. Wir

können uns auch noch kompliziertere Fälle vorstellen, wo noch ein Hauptstreifen oder mehrere Sekundärstreifen hinzukommen.



I Streifen der photochemischen Absorption
II „ der thermischen Absorption
III „ sekundären Ursprungs
IV Allgemeine Kurve der Absorption

4. Allgemeine Betrachtungen.

Die Versuche haben nun ergeben, dass das Maximum der Lichtempfindlichkeit tatsächlich in dem zweiten Streifen, nämlich im blauen Teile des Spektrums, sich befindet. Somit bekommt die mehrmals von mir ausgesprochene Meinung, dass dieses Maximum eine charakteristische photochemische Grösse ist, eine neue Stütze. Es bleibt jetzt noch übrig, dieselbe Grösse bei dem Chlor zu bestimmen.

Wie die Tabelle 10 uns zeigt, trägt die Verteilung der Lichtempfindlichkeit einen von dem bekannter Fälle abweichenden Charakter und ist nicht, wie wir es bisher gesehen haben, an den Anfang des Absorptionsstreifens gebunden. Wie gesagt, erklärt sich das dadurch, dass wir hier zwei Streifen der photochemischen Absorption vor uns haben. Nun fragt es sich weiter: Sind die beiden Streifen ganz unabhängig voneinander, oder sind sie miteinander eng verbunden? Aus der Tabelle 10 ist es ersichtlich, dass die Summe der Einzelwirkungen grösser als die Gesamtwirkung ist. Es scheint somit, dass die einzelnen Wellenlängen nicht nur ihren Streifen zur chemischen Wirkung veranlassen, sondern auch den andern, der mit diesem eng verbunden sein muss. Bei gleichzeitiger Einwirkung aller Strahlen heben sich diese Nebenwirkungen entweder ganz auf oder werden in hohem Grade abgeschwächt. Mit andern Worten, wir haben hier scheinbar ein Analogon der Fluoreszenzerregung; es ist bekannt, dass jede Wellenlänge

des Fluoreszenzspektrums imstande ist, das ganze Fluoreszenzspektrum zum Vorschein zu bringen. Die quantitativen Ergebnisse beanspruchen keine grosse Genauigkeit, wie es schon einmal betont wurde; diese interessante Erscheinung muss noch aufs sorgfältigste mit andern Methoden nachgeprüft werden.

Wir haben also gefunden, dass bei Jod und Brom dieselben Werte für den photochemischen Temperaturkoeffizienten und für das Maximum der Lichtempfindlichkeit sich ergeben haben, und es wurde die Meinung ausgesprochen, dass diese beiden Grössen aufs engste mit der innern Struktur der lichtempfindlichen Komponente verknüpft ist. Es drängt sich von selbst die Frage auf: Wie werden sich die photochemischen Katalysatoren gegenüber dieser Konfiguration der Elektronen verhalten? Ob es nicht möglich ist, dass für ähnlich gebaute lichtempfindliche Komponenten auch die Katalysatoren dieselben sind?

Die Lichtreaktionen können wir in zwei aufeinander folgende Stufen zerlegen; im ersten Stadium erfolgt die eigentliche Lichtwirkung, die darin besteht, dass die Elektronen aus ihrem Verbande losgelöst oder die Elektronenbindungen stark geschwächt werden. Nachdem dies geschehen ist, erfolgt der Zerfall, eventuell können verschiedene Umlagerungen oder Anlagerungen stattfinden; dieses zweite Stadium gehört in das Gebiet der gewöhnlichen Reaktionen. Dementsprechend müssen auch die Katalysatoren in zwei Gruppen geteilt werden. Zu der ersten gehören die eigentlichen Lichtkatalysatoren, die den primären lichtchemischen Vorgang beeinflussen können, und zu der zweiten gehören die gewöhnlichen Katalysatoren, die das zweite Stadium beeinflussen können; diese letztern sind ebenso mannigfaltig in der Zahl und ihrer Wirkung wie die gewöhnlichen Katalysatoren. Bei der ersten Gruppe ist eine derartige grosse Mannigfaltigkeit wohl kaum zu erwarten; ihre Eigenschaften müssen von der Struktur des Absorptionstreifens abhängig sein, und es ist sehr wahrscheinlich, dass sich hier einfache Regeln ergeben werden. Es wäre sehr erwünscht, eine Klassifikation dieser reinen Lichtkatalysatoren auszuarbeiten; leider ist es jetzt infolge des Mangels an Versuchsmaterial unmöglich, diesen Gedanken zu verwirklichen.

Über die theoretischen Betrachtungen über den Mechanismus der Lichtreaktionen und über die Verwendung des Planckschen Wirkungselements zur Berechnung der chemisch ausnutzbaren Energie (Güteverhältnis) wird seinerzeit ausführlich berichtet werden.

5. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wurde experimentell festgestellt, dass das Lichtempfindlichkeitsmaximum von Brom im blauen Teile des Spektrums, ähnlich wie beim Jod, liegt.

2. Es wurde gezeigt, dass das Brom zwei Streifen der „photochemischen Absorption", die teilweise sich überdecken, und einen langen Streifen der thermischen Absorption besitzt; die beiden ersten scheinen miteinander eng verbunden zu sein, und demzufolge ergeben sie auch komplizierte Erscheinungen bei der Erregung des Systems durch monochromatisches und zusammengesetztes Licht.

3. Es wurde der Satz aufgestellt, dass der photochemische Temperaturkoeffizient und die Wellenlänge des Lichtempfindlichkeitsmaximums charakteristische photochemische Grössen sind[1]).

4. Es wurden verschiedene komplizierte Fälle, die gleichzeitig mehrere Streifen der photochemischen und thermischen Absorption besitzen, ausführlich besprochen.

Abgeschlossen Ende Mai 1911.

---

[1]) Vgl. meinen Vortrag auf dem Mendelejeff Kongress Chemik. Zeit. 28 (1912).

Moskau, Organisches Laboratorium der Universität,
den 3. Februar 1912.

Das Gleichgewicht Fest—Flüssig—Gas in binären Mischkristallsystemen.

(Erste Mitteilung.)

Von

H. R. Kruyt.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 2. 12.)

In den Archives Néerlandaises [2] **5** (Jubelband für Lorentz) S. 360 (1900) veröffentlichte Bakhuis Roozeboom eine Abhandlung: „Sur l'équilibre de cristaux mixtes avec la phase vapeur", in welcher er die *P-T-X*-Fläche eines binären Systems beschreibt und abbildet für den Fall, dass als feste Phase ausschliesslich homogene Mischkristalle auftreten. Er behandelt den Fall unbegrenzter Mischbarkeit in allen Phasen, und zwar speziell für ein System, in welchem die Schmelzlinien ohne Maximum oder Minimum verlaufen. Ausserdem aber hat er sich auf den Fall beschränkt, in welchem auch die Dreiphasenkurve Fest—Flüssig—Gas (*SLG*) ohne Maximum oder Minimum auftritt.

Theoretisch ist dies alles nicht weiter untersucht. Zwar teilte A. Smits[1]) darüber dies und jenes mit, seine Ergebnisse sind aber dieselben wie die von Roozeboom. Ferner ist hier noch eine Abhandlung von Meyerhoffer[2]): „Über Reifkurven", zu nennen und eine von Bruni und Meyerhoffer[3]). Auch experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung fehlen gänzlich. Nur zwei Forscher lieferten Material über das Gleichgewicht von Mischkristallen mit einer Gasphase. Es waren dies Speranski[4]) und Küster[5]), während die Untersuchungen von Hollmann[6]) in eine Kategorie komplizierterer Erscheinungen gehören.

Ich habe nun vor längerer Zeit eine Reihe von Untersuchungen angefangen, die den Zweck verfolgt, unsere Kenntnisse von Systemen,

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **17**, 116 (1908) und Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 464 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 379 (1903).

[3]) Rend. d. R. Accad. d. Lincei **11**, 1. sem., Ser. 5, 185. Zitat nach Separatabdruck.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 70 (1903); **51**, 45 (1905).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 222 (1905).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 193 (1901).

die Mischbarkeit im festen Zustand aufweisen, auszudehnen. Bisher habe ich darüber nur einige kurze Mitteilungen[1]) veröffentlicht. In dieser ersten Mitteilung beabsichtige ich, den Gang der Dreiphasenkurve in einem System mit einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen zu behandeln, dessen Schmelzkurve kein Maximum oder Minimum aufweist. Dieser Teil der Untersuchung schliesst sich bei den zitierten theoretischen Erörterungen Bakhuis Roozebooms, sowie bei den experimentellen Untersuchungen Speranskis und Küsters an.

Der nachfolgend beschriebene experimentelle Teil meiner Untersuchung befasst sich mit dem Studium des Systems *p*-Dichlorbenzol und *p*-Dibrombenzol.

I. Theoretisches.

In der zitierten Abhandlung Roozebooms hat er die Raumfigur in bezug auf P, T und X-Koordinaten gegeben (wie unsere Fig. 1 angibt), nachdem er sie aus einer Reihe von P-X-Schnitten abgeleitet hatte. Da wir uns in der vorliegenden Abhandlung nur mit Dreiphasengleichgewichten befassen werden, und diese sich bequemer mittels einer kombinierten PT- und TX-Projektion überblicken lassen, so geben wir hier zunächst auch Fig. 2. Darin stellen O_A und O_B die Tripelpunkte

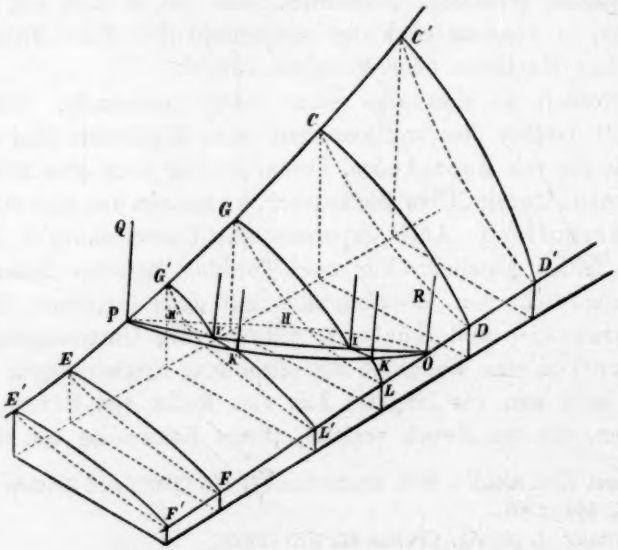


Fig. 1.

[1]) Vgl. Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **18** (I), 542 (1909) und **18** (II), 32 (1910).

der Komponenten dar[1]). Die Dreiphasenkurve verbindet dieselben miteinander. In der TX-Projektion zerfällt diese Kurve in drei Äste. Einer der letztern stellt die Zusammensetzung der festen Phase (S) dar, einer die der flüssigen (L) und einer die der Gasphase (G). Da der Einfluss des Drucks auf das Gleichgewicht LS sehr gering ist, und die Drucke in den betreffenden Tripelpunkten im allgemeinen relativ niedrige sind, so können wir die Äste L und S gewöhnlich identifizieren mit denen, wie wir sie in der Schmelzfigur bei 1 Atm. Druck antreffen.

In Fig. 2 ist angenommen $P_{0_A} > P_{0_B}$[2]); diesen Fall wollen wir mit dem Namen Haupttypus I belegen. Wir wollen nunmehr untersuchen, unter welchen Umständen drei denkbare Fälle eintreten können:

Fall a mit einem Druckmaximum auf der Dreiphasenkurve,
Fall b „ „ Druckminimum „ „ „
Fall c ohne Maximum od. Minimum „ „ „

Um einen Einblick in die Änderung des Drucks mit der Temperatur zu gewinnen, wird man zunächst den Weg einschlagen, den van der Waals[3]) angegeben hat, als er die Dreiphasengleichgewichte einer binären Verbindung mit Flüssigkeit und Dampf behandelt.

Wir werden dann der pvx-Fläche für den Flüssigkeits- und den Dampfzustand dies und jenes hinzufügen müssen, was sich auf den Zusammenhang zwischen jenen Grössen in der homogenen, festen Phase bezieht. Betrachten wir den am häufigsten eintretenden Fall, dass das Schmelzen unter Volumzunahme stattfindet, so wird diese Fläche sich zwischen der Flüssigkeit—Dampffläche und der px-Fläche befinden. Über die Form der neuen pvx-Fläche lässt sich aussagen, dass sie annähernd eine Regelfläche sein wird; ihre beschreibenden Linien werden von der pv-Fläche für $x = 0$ nach der für $x = 1$ verlaufen. Es findet

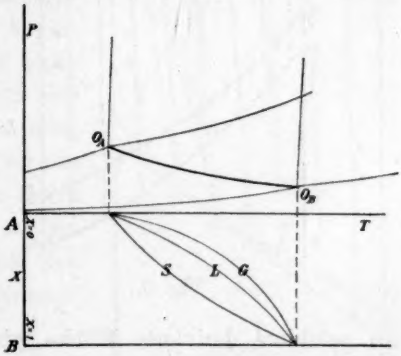


Fig. 2.

[1]) In der Raumfigur Roozebooms sind diese Punkte mit P, bzw. O angegeben.

[2]) Mit A ist in üblicher Weise die Komponente bezeichnet, die den niedrigern Schmelzpunkt aufweist, und die bei gleicher Temperatur höhere Tension als B hat.

[3]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 5, 482 (1897).

ja die Mischung von zwei festen Stoffen zu einer homogenen Phase ohne oder mit kaum merklicher Volumänderung statt[1]).

Handelt es sich nunmehr darum festzustellen, welche die koexistierenden Phasen sind, so müssen wir über diese Oberflächen Tangentialflächen sich fortbewegen lassen und in dieser Weise die derivierten Flächen und Konnodalkurven zum Vorschein bringen[2]).

Wir wollen zunächst mit einer Fläche anfangen bei einer Temperatur unterhalb der Tripelpunktstemperaturen der Komponenten. Die Fläche für den festen Zustand wird dann sehr tief liegen, deshalb wird die Tangentialfläche diese, sowie das Dampfblatt berühren. Die Kurven $a_1 b_1$ und $g_1 h_1$ in Fig. 3 stellen die so gebildeten Konnodalkurven dar. Die

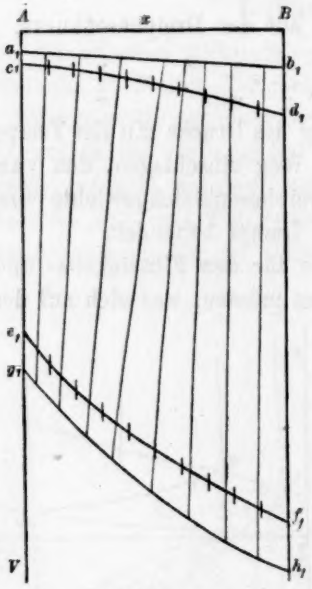


Fig. 3.

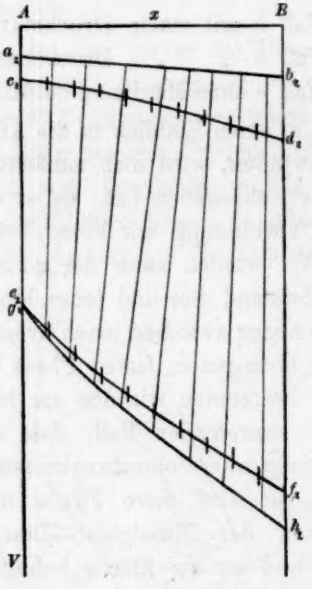


Fig. 4.

so gebildete derivierte Fläche wird tiefer liegen als die, welche auf dem Dampf- und Flüssigkeitsblatte ruht, und welche somit keine stabilen Zustände darstellt, sondern die Dampfgleichgewichte „unterkühlter" Flüssigkeiten. Die daraus hervortretenden Konnodalkurven ($c_1 d_1$ und $e_1 f_1$)

[1]) Cf. Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 497 (1889) und Gossner, Zeitschr. f. Kristallographie **44**, 417 (1908).

[2]) Ausser Betracht bleiben die Fälle, in denen eine Minimum-, bzw. Maximumtension auf den Kurven für Koexistenz zweier Phasen auftreten würde. Die Nodengeraden verlaufen demnach alle in derselben Richtung.

liegen innerhalb der Konnodalkurven des Gleichgewichts Fest—Dampf. Gehen wir auf höhere Temperaturen, so nähern sich die zueinander gehörigen Konnodalkurven. Dies ist auch der Fall mit den stabilen und metastabilen Ästen auf dem Dampfblatte, speziell auf der Seite des bei der tiefsten Temperatur schmelzenden Komponenten[1]). Denn wenn wir der Tripelpunktstemperatur dieser Komponenten nahegekommen sind, so werden die Punkte e_1 und g_1 der Fig. 3 zu den Punkten $e_2 g_2$ zusammengefallen sein in Fig. 4, welche für die Temperatur von O_A (Fig. 2) gilt. Die beiden derivierten Flächen schneiden sich in der ψ-Fläche der Komponente A; diese Schnittkurve ist selbstverständlich die Tangente der ψ-Kurve für den Gas- und Flüssigkeitszustand von A und gerade die, welche gleichfalls die ψ-Kurve für A (fest) tangiert (Tripelpunkt A).

Es ist nun leicht einzusehen, was bei einer Temperatur, die zwischen denen der beiden Tripelpunkte liegt, vor sich gehen wird. Wir benutzen dazu Fig. 5. Die fortbewegte Tangentialfläche wird nunmehr, wo sie von der Seite von A kommt, zunächst das Flüssigkeits- und Dampfblatt berühren. Hat sich in dieser Weise eine gewisse Nodengerade pq gebildet, so wird die Tangentialfläche gleichfalls auf einem Punkte r der Fläche ruhen, die sich auf die feste Phase bezieht. Die Ecken des Dreiphasendreiecks pqr liefern uns die Zusammensetzung der drei möglichen koexistierenden G-, L- und S-Phasen bei jeder Temperatur. Beim Weiterrollen entsteht eine derivierte Fläche für GS-Gleichgewichte, während gleichfalls ein Fortrollen über das Flüssigkeitsblatt und die Fläche der festen Phase möglich ist in der Richtung der geringen Volumina. Infolgedessen bildet sich von r und q an ein neues System Konnodalkurven für LS-Gleichgewichte.

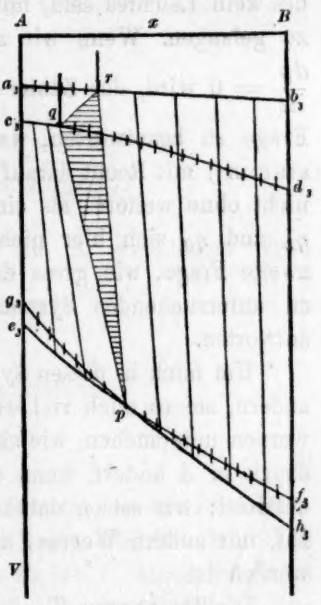


Fig. 5.

Fig. 5 wird übrigens ohne weitern Kommentar deutlich sein; die Besprechung der Konfigurationen für höhere Temperaturen dürfte gleichfalls überflüssig sein.

van der Waals hat nun auch den Weg gezeigt (loc. cit. S. 490),

[1]) Die Distanz zwischen den nicht zusammengehörigen Konnoden wird allmählich grösser; der Ausdehnungskoeffizient eines festen Körpers ist ja im allgemeinen grösser als der seiner Schmelze.

auf dem sich ein Ausdruck ableiten lässt, der uns die Beziehung zwischen pt und x liefert.

Aus den Gleichungen:

$$V_S dp - \eta_S dt = dM_1\mu_1 + x_S d(M_2\mu_2 - M_1\mu_1)$$
$$V_L dp - \eta_L dt = dM_1\mu_1 + x_L d(M_2\mu_2 - M_1\mu_1)$$
$$V_G dp - \eta_G dt = dM_1\mu_1 + x_G d(M_2\mu_2 - M_1\mu_1)$$

folgt:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\begin{vmatrix} x_S & \eta_S & 1 \\ x_L & \eta_L & 1 \\ x_G & \eta_G & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_S & V_S & 1 \\ x_L & V_L & 1 \\ x_G & V_G & 1 \end{vmatrix}} = \frac{x_S(\eta_L - \eta_G) + x_L(\eta_G - \eta_S) + x_G(\eta_S - \eta_L)}{x_S(V_L - V_G) + x_L(V_G - V_S) + x_G(V_S - V_L)}.$$

Hierin besitzen wir einen vollständig allgemeinen Ausdruck für die Dreiphasenkurve in den hier erörterten Systemen. Es wird indes kein Leichtes sein, mittels desselben zu der gewünschten Kenntnis zu gelangen. Wenn wir z. B. untersuchen wollen, in welchem Falle $\frac{dp}{dt} = 0$ wird, der Zähler also gleich Null, so haben wir zunächst die Frage zu beantworten, was $\eta_L - \eta_G$ usw. darstellen. Nun hat Kohnstamm[1]) mit Recht darauf hingewiesen, dass man derartige Differenzen nicht ohne weiteres als eine Kondensationswärme betrachten darf, weil η_L und η_G sich hier nicht auf das nämliche Gemisch beziehen. Die zweite Frage, wie gross der numerische Wert jener Grössen in einem zu untersuchenden System ist, lässt sich noch viel schwieriger beantworten.

Um mich in diesen Systemen zu orientieren, habe ich deshalb einen andern, sei es auch viel weniger allgemeinen Weg eingeschlagen. Wir werden untersuchen, wie sich der Druck in bezug auf den Tripelpunktsdruck in A ändert, wenn die flüssige Phase die Zusammensetzung x_L aufweist; wir setzen dabei voraus, dass x_L einen sehr geringen Wert hat, mit andern Worten, dass eine sehr geringe Menge B A zugesetzt worden ist.

Die Temperatur T_2, bei welcher diese Flüssigkeit mit einer festen Phase im Gleichgewicht sich befindet, deren Zusammensetzung x_S sei, finden wir aus der Beziehung, die Rothmund[2]) für sehr verdünnte Gemische abgeleitet hat:

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **15**, 740 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 710 (1897).

$$T_2 = T_1 + \frac{RT_1^2}{q}(x_S - x_L). \tag{1}$$

Hierin ist T_1 die Temperatur des Tripelpunkts O_A.

Der Dampfdruck P_2 bei der Temperatur T_2 ist die Summe der Partialspannungen der Komponenten p_A und p_B:

$$P_2 = p_A + p_B.$$

Dafür können wir schreiben:

$$P_2 = (1 - x_L) P_{T_2} + p_B, \tag{2}$$

wenn P_{T_2} den Dampfdruck des flüssigen Stoffs A bei dieser Temperatur darstellt. Nennt man P_{T_1} den Dampfdruck von A bei seinem Tripelpunkte, so können wir unter Benutzung der bekannten van der Waalsschen Formel für den Druck des gesättigten Dampfes schreiben:

$$l\frac{P_k}{P_{T_1}} = f\frac{T_k - T_1}{T_1}$$

$$l\frac{P_k}{P_{T_2}} = f\frac{T_k - T_2}{T_2}.$$

Durch Subtraktion findet man:

$$l\frac{P_{T_2}}{P_{T_1}} = f\frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$l\,P_{T_2} = f\frac{T_2 - T_1}{T_1} + l P_{T_1}.$$

Substituieren wir nunmehr den in (1) für T_2 gefundenen Wert, so finden wir:

$$P_{T_2} = P_{T_1} e^{f\frac{RT_1}{q}(x_S - x_L)}.$$

Also lässt (2) sich in folgender Form schreiben:

$$P_2 = (1 - x_L) P_{T_1} e^{f\frac{RT_1}{q}(x_S - x_L)} + p_B \tag{3}$$

Soll nun der Fall Ia (Maximumdruck) eintreten, so muss die Dreiphasenkurve von O_A an steigen und also $P_2 > P_{T_1}$ sein. Ob dieser Fall tatsächlich eintreten wird, hängt also davon ab, ob P_2 einen möglichst grossen Wert in bezug auf P_{T_1} hat. Die Beziehung (3) belehrt uns darüber, in welchem Fall dies eintreten wird. Für den ersten Term sind dann $\frac{T_1}{q}$ und $x_S - x_L$ charakteristisch. Der Wert $x_S - x_L$ wird durch den anfänglichen Richtungsunterschied der Äste der Schmelzkurve fest und flüssig bestimmt, und dieser Unterschied wird gerade von

dem Wert $\frac{T}{q}$ bestimmt[1]). Beachten wir also speziell $x_S - x_L$, so wird der erste Term von (3) einen beträchtlichen Wert haben, falls $x_S - x_L$ gross ist, d. h. wenn die Anfangsrichtungen der Äste der Schmelzkurve stark auseinander gehen (Fig. 6a). Der zweite Term von (3), der Partialdruck der Komponenten B, wird im allgemeinen grösser sein, je nachdem diese Komponente flüchtiger ist[2]). Da wir für diesen Haupttypus I vorausgesetzt haben, dass sein Tripelpunktsdruck geringer als der von A ist, werden wir uns somit in den vorteilhaftesten Umständen befinden, wenn sie so wenig wie möglich differieren.

Für den Fall Ia wird also gefordert, dass: 1. die Schmelzkurve weit auseinander gehende Äste bei der A-Achse aufweist; 2. ungefähr gleiche Tripelpunktsdrucke.

Der Fall Ib (Minimumdruck) stellt zwei Bedingungen: Es soll aus O_A zunächst ein Abfall stattfinden, dem eine Steigung folgt. Ist diese zweite Bedingung nicht erfüllt, so haben wir den Fall Ic. Diese zweite Bedingung erfordert selbstverständlich einen geringen Unterschied zwischen den Tripelpunktsdrucken. Die erste Bedingung, ein geringer Wert von P_2, steht somit in bezug auf die Grösse von p_B in (3) im Widerspruch mit der zweiten und wird also völlig von dem ersten Term von (3) bestimmt. Dass dieser minimal sei, erfordert natürlicherweise,

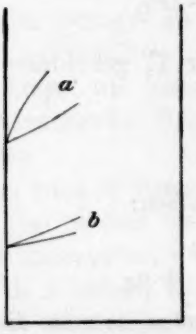


Fig. 6.

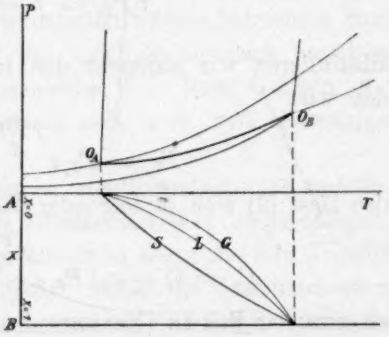


Fig. 7.

dass $x_S - x_L$ möglichst nahe Null sei, eine Anforderung, die in einer Schmelzkurve, deren Äste am Anfang fast zusammenfallen (vgl. Fig. 6b) erfüllt ist.

Das nämliche Ergebnis erhalten wir, wenn wir bei unserer Be-

[1]) Vgl. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 257 (1908).

[2]) Nur bei sehr grossen Unterschieden der kritischen Grössen und speziellen Beeinflussungen der Komponenten trifft dies nicht völlig zu.

trachtung von dem Tripelpunkt von B ausgehen und den Dampfdruck P_2 einer Flüssigkeit in Betracht ziehen, die ein wenig von A enthält, wenn diese Flüssigkeit gleichzeitig mit fester Phase koexistieren kann. In diesem Fall nehmen die Beziehungen (1), (2) und (3) folgende Form an:

$$T_2' = T_1' - \frac{RT_1'^2}{q'}(x_S - x_L) \qquad (1\,bis)$$

$$P_2' = p_A + x_L P'_{T_2'} \qquad (2\,bis)$$

$$P_2' = P'_{T_1'}\, e^{-\frac{RT_1'}{q'}(x_S - x_L)} + p_A, \qquad (3\,bis)$$

was sich ohne weiteres ergibt, wenn man überlegt, dass die gestrichelten Zeichen mutatis mutandis dieselbe Bedeutung haben für B, wie die nicht gestrichelten vorher für A hatten.

Für den Fall Ib muss die Dreiphasenkurve von B ab fallen, P_2' also $< P'_{T_1'}$. Dann muss 1. p'_A minimal sein, was unter der gleichen Voraussetzung wie oben ungefähr gleiche Tripelpunktsdrucke für A und B erheischt. 2. Der Exponent von e mit negativem Vorzeichen muss so gross als möglich sein. Dies erfordert weit auseinander liegende Äste der Schmelzkurve auf der Seite der Komponenten B.

Diese von zwei Seiten gestellten Anforderungen werden miteinander in Übereinstimmung gebracht mittels einer Folgerung aus der zitierten Abhandlung van Laars (S. 265 ff.), die besagt, dass eng aneinander grenzende Äste der Schmelzkurve auf der Seite der einen Komponente nicht mit derselben Konfiguration auf der andern Seite zusammentreffen können[1]). Ist dies wohl möglich, so würde das gleichzeitige Auftreten eines Maximums und eines Minimums in derselben Dreiphasenkurve möglich sein.

Der Fall Ib erfordert somit:

1. Den Typus einer Schmelzkurve mit fast zusammenfallenden Ästen auf der Seite der A-Achse; 2. ungefähr gleiche Tripelpunktsdrucke.

Der Fall Ic tritt als Zwischenfall zwischen den beiden vorangehenden extremen Fällen auf. Selbstverständlich kann die Kurve $O_A O_B$ konkav oder konvex gegen die Temperaturachse verlaufen, je nachdem die Bedingungen für Ia, bzw. für Ib teilweise erfüllt sind. Wir wollen diese Fälle Ic_1, bzw. Ic_2 nennen. Auch können hier bei bestimmten Formen der Schmelzkurve Wendepunkte auftreten; um dies indes genau zu verfolgen, reicht diese Behandlungsweise nicht aus.

[1]) Wenigstens bei den nämlichen Bedingungen, welche ich S. 664, Fussnote 2, genannt habe.

Wir wollen nun noch eine zweite Kategorie von Möglichkeiten betrachten, und zwar die, wo bei $P_{0_A} < P_{0_B}$; diesen Typus wollen wir Haupttypus II nennen.

Wir unterscheiden wiederum drei Möglichkeiten:

Fall a Druckmaximum auf der Dreiphasenkurve

Fall b Druckminimum „ „ „

Fall c weder Maximum, noch Minimum auf der Dreiphasenkurve.

Es dürfte überflüssig sein, die vorangegangenen Betrachtungen zu wiederholen, wenn wir die Anfangsrichtungen mittels der Gleichungen (3) und (3 *bis*) untersuchen. Die Schlüsse, auf die wir geführt werden, sind folgende:

Fall IIa. Type der Schmelzkurve mit nahe aneinander liegenden Ästen auf der Seite des Komponenten B, nur wenig voneinander verschiedene Tripelpunktsdrucke.

Fall IIb. Type der Schmelzkurve mit nahe aneinander liegenden Ästen auf der Seite des Komponenten A; nur wenig voneinander verschiedene Tripelpunktsdrucke.

Fall IIc. Dieser Fall bildet wiederum den Zwischenfall zwischen den soeben genannten. Gleichfalls wird eine konkave (IIc_1) und eine konvexe (IIc_2) Kurve wiederum möglich sein.

II. Experimentelles.

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, dass dieser experimentelle Teil sich nur mit dem System *p*-Dichlor- und *p*-Dibrombenzol befasst. Küster hatte dafür bei 49·1° das P-X-Diagramm ermittelt und somit das Gleichgewicht Mischkristalle-Dampf studiert. Dies System bietet den Vorteil, dass seine Dampfspannungen einen bequem messbaren Wert besitzen, wie sich an Küsters Daten voraussehen liess. Ausserdem aber bietet die Analyse der betreffenden Gemische keine zu grossen Schwierigkeiten. Dies ist selbstverständlich für die Kenntnis der Zusammensetzung der Gasphase von Wichtigkeit, da synthetische Bestimmungen, die keine chemische Analyse erfordern (man denke dabei z. B. an die thermische Analyse) sich hier nicht durchführen lassen. Ausserdem habe ich dasselbe Prinzip benutzen können, das Küster auf die von ihm verwendete Versuchsanordnung führte; dies wird sich in einem der folgenden Paragraphen zeigen.

Reindarstellung der Komponenten.

Da geringe Verunreinigungen einen sehr deutlich ausgesprochenen Einfluss auf die Dampfdrucke, um die es sich hier handelt, ausüben,

wurde auf die Reindarstellung der benutzten Stoffe grosse Sorgfalt verwendet.

Von Kahlbaum bezogenes *p*-Dibrombenzol zeigte bei der Untersuchung im van Eykschen Schmelzpunktsapparat[1]) die Erstarrungstemperatur 86·3°. Sämtliche in dieser Abhandlung genannten Temperaturen wurden mittels eines von der P.-T.-Reichsanstalt zu Charlottenburg beglaubigten Thermometers kontrolliert. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Erstarrungspunkt auf 86·8 bis 86·9°, ohne dass aber die Substanz bei einer scharf definierten Temperatur schmolz. Sie wurde deshalb der Destillation unterworfen; die mittlere Fraktion destillierte bei 220 bis 221° (Barom. 762·4 mm). Nach abermaligem Umkristallisieren zeigte die Substanz einen völlig scharfen Schmelzpunkt: 87·2°.

Das *p*-Dichlorbenzol wurde in gleicher Weise behandelt. Die Destillation erfolgte bei 174° (Barom. 764·2 mm). Auch hier war der Schmelzpunkt ein völlig scharfer: 53·0°[2]).

Die Schmelzkurve.

Die Anfangserstarrungspunkte liessen sich bequem mittels des van Eykschen Apparats[3]) feststellen. Der Bestimmung des Enderstarrungspunkts aber stellten sich grössere Schwierigkeiten entgegen. Auf thermisch-analytischem Wege liess sich direkt nichts durchführen; die optische Untersuchung (Beobachtung des Verschwindens der flüssigen Phase) führte schliesslich zum Ziel.

Wenn es sich um scharfe Bestimmungen handelt, werden dazu grössere Mengen Flüssigkeit erfordert; ich benutzte deshalb die Gemische, die später zur Dampfdruckbestimmung verwendet werden sollten. Nach etwas Übung gelingt es sehr gut, in dieser Weise die Enderstarrungspunkte festzustellen, da geringe Flüssigkeitsmengen sich deutlich beobachten lassen, wenn man das Thermometer sanft in die Masse hineindrückt und in dieser Weise die zwischen den Kristallen vorhandene Flüssigkeit in Bewegung bringt. Die Kenntnis der Enderstarrungspunkte wurde indes erfordert, da während der Dampfdruckmessungen die eingewogenen Gemische auf einer Temperatur zu halten waren, die zwischen der Anfangs- und Enderstarrungstemperatur liegt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 431 (1899).

[2]) In der seitdem veröffentlichten Abhandlung Nagornows [Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 578 (1911)] findet man Zahlenwerte, die um ein geringes niedriger liegen: 87·1, bzw. 52·8°.

[3]) Loc. it.

Nach obigem dürfte es indes klar sein, dass die Kurve der Anfangserstarrungspunkte mit grösserer Genauigkeit bekannt ist, als die der Enderstarrungspunkte. Unsere Tabelle 1 enthält die diesbezüglichen Versuchsdaten.

Tabelle 1.

g $pC_6H_4Cl_2$	g $pC_6H_4Br_2$	Mol-% $C_6H_4Br_2$	Anfangserstarrungspunkt	Anfangs-Schmelzpunkt
33·493	3·054	4·8	53·2°	53·0 bis 53·1°
23·633	10·502	21·7	56·3	55°
15·392	15·973	39·3	62·6	57
9·041	21·360	59·5	71·7	60
5·679	27·669	75·2	78·3	64
1·502	31·826	93·0	84·8	75

Versuchsverfahren und Apparatur.

Das Prinzip des benutzten Verfahrens geht dahin, dass man in einem mit Luft erfüllten Raume das teilweise geschmolzene Gemisch seinen Dampf abgeben lässt. Man bestimmt Druck und Temperatur des Dampf-Luftgemisches und überführt ein bestimmtes Volumen in ein Verbrennungsrohr das in einem Gasofen liegt. In diesem Rohr werden (nach Liebigs Verfahren) die organischen Halogenverbindungen in die entsprechenden Calciumhalogenide umgesetzt. Eine dann folgende Analyse umfasst die Bestimmung der Menge der Komponenten, die in dem in das Rohr eingeführten Volumen vorhanden waren. Aus den so erhaltenen Daten lässt sich die Partialspannung einer jeden der Komponenten im gesättigten Dampfe berechnen.

Der benutzte Apparat ist in den Fig. 8 und 9 abgebildet; in beide Figuren ist der Thermostat *A* eingezeichnet. In letzterem befindet sich (Fig. 8) die Glasglocke *B*, die den Verdampfungsraum bildet. Auf dem Dreifuss *K* steht die Schale *I*, die das zu untersuchende Gemisch enthält. Dieses wird mittels des Rührers *FH* fortdauernd umgerührt, die Luft in der Glocke mittels des Rührers *EG*. Beide Rührer sind mit einem Quecksilberverschluss abgedichtet. Küster benutzte nur einen solchen Verschluss, der aus Glas gefertigt war. Dies hat den Nachteil, dass bei der geringsten Abweichung in der Aufstellung des Apparats Defekte eintreten. Infolgedessen wurde eine unverrückbare Aufstellung erfordert. Ich benutzte zwei solcher Verschlüsse: dieselben bestehen aus eisernen Zylindern *C* und *D* mit den Messingachsen *E* und *F*. Der untere Teil der Achse *F*, der mit den zu untersuchenden Stoffen in Berührung ist, ist selbstverständlich aus Glas gefertigt. Die

Quecksilberverschlüsse sind in zwei in der Glocke vorhandene Öffnungen eingekittet. Die Lager, in denen E und F sich drehten, bildeten ein Ganzes, so dass sich die Aufstellung der Rührer auf eine einzige Manipulation beschränkte.

In dem Verdampfungsraum B findet man weiter: das offene Wassermanometer O, sowie das Rohr L, das das Gasgemisch in das Verbrennungsrohr leitet. L lässt sich mittels des Hahns M verschliessen. Da das ganze Rohr L auf der Versuchstemperatur gehalten werden muss, so war es notwendig, den Hahn M in der Thermostatenflüssigkeit eingetaucht zu halten. Mehrere Versuche schlugen fehl, da der Hahn sich nach dem Erwärmen nicht mehr öffnen liess. Derselbe wurde deshalb durch einen solchen ersetzt, der aus zwei verschiedenen Glasarten bestand. Der Küken bestand aus gewöhnlichem Glase, der Schlüssel aus böhmischem. Tatsächlich wurde die genannte Schwierigkeit in dieser Weise völlig gehoben.

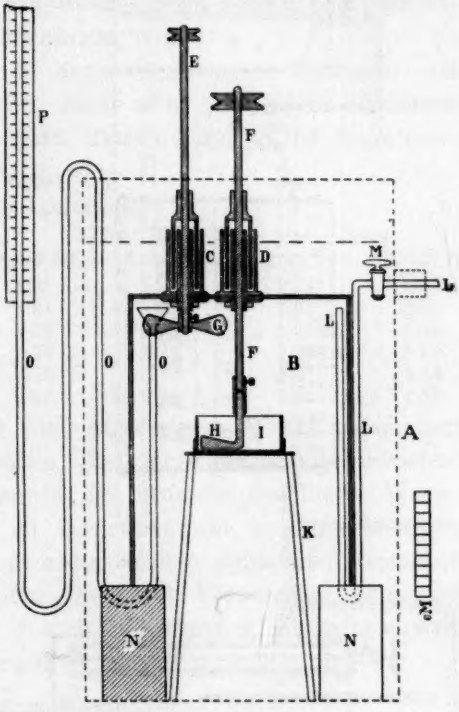


Fig. 8.

Das zu analysierende Gasgemisch tritt in das Verbrennungsrohr m (Fig. 9), welches mit Kalk gefüllt ist.

Der zwischen dem Thermostaten und dem Ofen liegende Teil von L war von einem Mantelrohr l umgeben, in das aus dem Dampfkessel e Wasserdampf eingeführt wurde. Beim Austritt des Dampfes aus l wurde derselbe in die Spirale e geleitet. Diese hatte den Zweck, das Wasser des konstanten Niveaus d vorzuwärmen. In dieser Vorrichtung ist g das Speiserohr, das mit der Wasserleitung in Verbindung steht; f ist ein Rohr, das den konstanten Wasserstand reguliert, h ein Heber, der die Niveauvorrichtung mit dem Thermostaten verbindet[1]).

[1]) Vgl. die ausführliche Beschreibung einer solchen Vorrichtung bei Cohen u. Strengers, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 730 (1908).

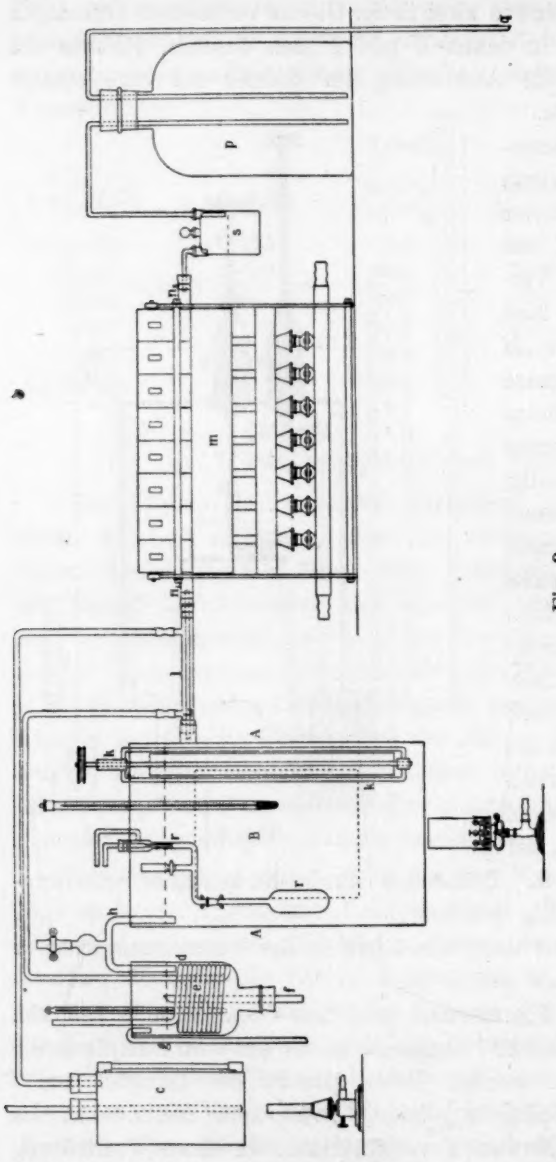


Fig. 9.

Hinter dem Ofen befindet sich eine kleinere Woulffsche Flasche, die eine konzentrierte $NaOH$-Lösung enthält. Dadurch wird dem Zurückfliessen des bei der Verbrennung der organischen Substanz gebildeten Wassers vorgebeugt. Ausserdem wird dort ein Teil des bei der Verbrennung gebildeten CO_2 absorbiert. Schliesslich wird noch die Flasche F als Aspirator benutzt; das bei q ausfliessende Wasser wird in einer Mensur gesammelt.

Ich bemerke noch, dass in dem Thermostaten ein Thermoregulator mit grossem Quecksilbergefäss, sowie ein Rührer K und ein in $^1/_{10}$ Grad geteiltes Thermometer aufgestellt waren. Die Niveauvorrichtung befand sich tatsächlich an derselben Seite wie l; der Thermostat war von oben ganz mit Blechstreifen, die als Deckel fungierten, belegt.

Die Analysen.

Das benutzte Verfahren war folgendes: Der Inhalt des Verbrennungsrohrs wurde nach dem Versuch in Salpetersäure gelöst. Man

setzt eine bekannte überschüssige Menge titrierter [0·1-norm.[1])] $AgNO_3$-Lösung zu. Die Silberhalogenide wurden im Goochschen Tiegel gesammelt und gewogen. Im Filtrate wurde der Überschuss an $AgNO_3$ nach Volhard bestimmt. Aus den so erhaltenen Zahlen lässt sich berechnen, wie viel *Cl*, bzw. *Br* zuzusetzen war.

In einigen Vorversuchen, in denen eingewogene Gemische von *KBr* und *KCl* verwendet wurden, ergab sich, dass die so erhaltenen Resultate für meinen Zweck genügten. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2[2]).

In mg Äquivalenten.

Nr.	Total Halogen		Chlor		Brom	
	Hergest. Gem.	Analyse	Hergest. Gem.	Analyse	Hergest. Gem.	Analyse
1	3·94	3·96	1·91	1·93	2·03	2·03
2	3·94	3·96	1·91	1·92	2·03	2·04
3	3·39	3·38	1·70	1·69	1·69	1·69
4	3·39	3·39	1·70	1·69	1·69	1·70
5	4·29	4·29	2·78	2·75	1·51	1·54
6	4·29	4·29	2·78	2·74	1·51	1·55

In dem Verbrennungsrohr kam Ätzkalk von Merck („garantiert reine" Reagenzien) zur Verwendung. Bei der Untersuchung, inwiefern der Kalk, die Salpetersäure sowie das benutzte destillierte Wasser Spuren Chlor enthielten, die zu berücksichtigen waren, wurde ein blinder Versuch angestellt, in dem die bei den definitiven Versuchen benutzten Mengen der genannten Stoffe zur Verwendung gelangten. Dabei stellte sich heraus, dass eine kleine Korrektion anzubringen war; dieser wurde später stets Rechnung getragen.

Vorläufige Messungen.

Um die Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und die Substanzen mit den von Küster verwendeten zu vergleichen, wiederholte ich dessen Bestimmungen der Dampfspannung des reinen *p*-Dichlorbenzols bei 49·1°. Die Einzelheiten des Versuchs werden später erörtert werden; hier gebe ich nur die Versuchsergebnisse (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Dampfdruck des festen *p*-Dichlorbenzols. Temperatur 49·1°.

Versuchsnummer	Dauer in Stunden	Molen pro 10^5 Liter gef.	Mittel	Dampfdruck in mm *Hg*
1	5	31·9	32·15	6·47
2	4	32·2		
		Nach Küster	30·7	6·17[3])

[1]) Das zur Darstellung dieser Lösung benutzte reine Münzsilber wurde mir in zuvorkommendster Weise seitens der Reichsmünze hierselbst zur Verfügung gestellt.

[2]) Die Analysen 1 und 2 verdanke ich Herrn Cand. chem. M. J. Smit, die Analysen 5 und 6 Herrn Cand. chem. Helderman.

[3]) Vgl. S. 673.

Hieraus ergibt sich, dass das von mir benutzte Präparat nicht nur einen höhern Schmelzpunkt (vgl. S. 667), sondern auch einen grössern Dampfdruck zeigte, was zweifelsohne für dessen grössere Reinheit spricht. Übrigens stellte sich heraus, dass die gewählte Versuchsanordnung allen Anforderungen entsprach. Ich schritt nunmehr zur Bestimmung der beiden Tripelpunktsdrucke. Selbstverständlich wurde der Thermostat dabei genau auf der gefundenen Schmelzpunktstemperatur gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Tripelpunktsdrucke der Komponenten.

Komponente	Temperatur	Versuchsdauer	Molen in 100·000 L. gef.	Mittel	Druck in mm *Hg*
$pC_6H_4Cl_2$	53·0°	3 Stunden	41·7	41·9	8·53
	53·0	6 „	42·1		
$pC_6H_4Br_2$	87·2	4 „	39·5	40·5	9·10
	87·2	4 „	41·5		

Das Rechnungsverfahren.

Der zu bestimmende Dampfdruck wurde aus den Analysenergebnissen berechnet (vgl. S. 671), sowie aus dem Dampfvolumen, das durch den Apparat geflossen war. Letzteres ist aus dem Volumen des Wassers, das aus dem Aspirator geflossen ist, zu berechnen.

Es sei:

V_1 das unbekannte Volumen des Dampfes,

T_1 die Temperatur, P_1 der Druck, π_1 der Dampfdruck des Wasserdampfes } in der Glocke B

V_2 das Volumen des ausgeflossenen Wassers,

T_2 dessen Temperatur, P_2 der Druck des Dampfes, π_2 der Dampfdruck des Wassers } in dem Aspirator

Nun ergibt sich:

$$V_1' = V_2 \frac{P_2 - \pi_2}{P_1 - \pi_1} \frac{T_1}{T_2}.$$

V_1' ist hierin das Volumen, das V_2 unter den in der Glocke B herrschenden Bedingungen entspricht. Um hieraus V_1 zu finden, ist diesem Volumen V_1' noch das Volumen zuzurechnen, das von dem Dampf der substituierten Benzole, sowie von dem zu dessen Verbrennung verwendeten Sauerstoff eingenommen wird. Die Vorgänge im Verbrennungsrohr verlaufen nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\text{Halogen}_2 + 13\,O_2 + 2\,CaO = 12\,CO_2 + 4\,H_2O + 2\,Ca\text{Halogen}_2.$$

Das gebildete Kohlendioxyd löst sich in der schwach alkalischen Flüssigkeit der Flasche p, bzw. des Aspirators auf, das gebildete Wasser kondensiert sich.

Für jedes Millimol, das nach der Analyse des Inhalts der Verbrennungsröhre dort zersetzt wurde, ist somit eine Korrektur V_1'' anzubringen, die sich auf:

$$V_1'' = \frac{15}{2}\frac{T_1}{273}\frac{760}{P_1} \times 22{\cdot}43 \text{ ccm}$$

beläuft.

Ist die Anzahl Millimole der halogenierten Benzole, die in V_1 vorhanden waren, a, so ist:

$$V_1 = V_1' + aV_1''.$$

Die zu ermittelnde Dampfspannung berechnet sich dann nach:

$$P = a \cdot \frac{22{\cdot}43}{V_1} \cdot 760 \cdot \frac{T_1}{273}.$$

Es scheint mir, dass Küster den Faktor $\frac{T_1}{273}$ nicht in Rechnung gezogen hat. Infolgedessen sind seine Ergebnisse nicht unbedeutend zu niedrig ausgefallen. In Tabelle 3 ist deshalb als Vergleichswert nach Küster nicht die Zahl aufgenommen worden, die man in seiner Abhandlung findet (0·523 cm *Hg*), sondern der aus der letzten Formel mittels Küsters a-Wert (30·7 Mol pro 10^5 Liter) berechnete Druck. In meinen Berechnungen (wahrscheinlich auch in denen Küsters) steckt noch eine geringe Ungenauigkeit: für π_2 habe ich den Dampfdruck des Wasserdampfes bei T_2 eingesetzt (vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen). Tatsächlich war in dem Aspirator eine verdünnte Lösung von Natronhydrat vorhanden; π_2 ist somit um ein geringes zu hoch angesetzt worden. Da der absolute Wert von π_2 aber gering ist, wird $P_2 - \pi_2$ auch nur um ein Geringes zu hoch sein.

Die Bestimmung der Dreiphasenkurve.

Bei der Bestimmung der Tripelpunkte hatte sich bereits herausgestellt, dass wir einem Falle des Haupttypus II gegenüber standen. Durch die nähere Untersuchung einer Reihe von Gemischen war nun zu ermitteln, welchem Spezialfall dieses System angehörte.

Nachstehender Auszug, als Beispiel meinem Laboratoriumsbuch entnommen, zeigt ohne weiteres, in welcher Weise die betreffenden Bestimmungen ausgeführt werden.

14. Dez. 1909. Darstellung des Gemisches:

Rohr + *p*-Dibrombenzol	42·0396 g	Rohr + *p*-Dibrombenzol + *p*-Dichlorbenzol	76·533
Rohr	38·9858 g	Rohr + *p*-Dibrombenzol	42·040
Gew. *p*-Dibrombenzol	3·0538	Gew. *p*-Dichlorbenzol	34·493

d. i. 4·8 Mol-% $C_6H_4Br_2$

Anfangserstarrungstemperatur 52·90°, d. i. 53·18° korr.

Enderstarrungstemperatur liess sich nicht ganz scharf ermitteln; als aber die Hälfte erstarrt war, war die Temperatur 0·1° niedriger.

16. Dez. 1909.	I	II
Nullpunkt des Manometers	14 mm	
Anfang des Erhitzens	9 Uhr 30 Min.	Fortsetzung von I.
Temperatur 52° erreicht	10 „ 40 „	
Versuchstemperatur korr.	53·1°	
Anfang des Ablassens des Wassers	1 Uhr 5 Min.	2 Uhr 53 Min.
Barometer 1 Uhr 5 Min.	768·5 mm *Hg*	768·1 mm *Hg*
Manometer 1 „ 5 „	336 mm H_2O	272 mm H_2O
Wasser abgelassen	1 Uhr 42 Min.	3 Uhr 38 Min.
Erste Menge	1017 ccm	1038 ccm
und	2 Uhr 17 Min.	4 Uhr 13 Min.
zweite Menge	790 ccm	785 ccm
Barometer 2 Uhr 17 Min.	768·3 mm *Hg*	767·7 mm *Hg*
Manometer 2 „ 17 „	272 mm H_2O	298 mm H_2O
Temperatur des Aspirators	14°	15°
Unterdruck im Aspirator	375 mm H_2O	370 mm H_2O

Analyse:

ccm $AgNO_3$ 0·1-norm.	25·50	25·00
ccm *KCNS* 0·1-norm.	5·01	3·84
	20·51 korr. 20·36	21·16 korr. 21·01
Gew. Goochtiegel + *Ag*-Halogenid	23·8609	24·1657
„ „	23·5655	23·8603
Ag-Halogenid	0·2954	0·3048
Ergebnis: Mol in 10^5 L.	42·5	43·2
mm *Hg*	8·65	8·80
Zusammensetzung des Dampfes in Mol-% $pC_6H_4Br_2$	4·0	4·0

Bei den andern Versuchen mit Gemischen stellte es sich als notwendig heraus, die Versuchsdauer länger zu nehmen. Die Ergebnisse findet man in Tabelle 5. In Fig. 10 ist das Gesamtresultat graphisch dargestellt.

Tabelle 5.

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Mol-% p-$C_6H_4Br_2$ im Gemisch	Molen in 100·000 Liter gef.	Molen in 100·000 Liter Mittel	Druck in mm *Hg*	Zusammensetzung der Gasphase in Mol-% p-$C_6H_4Br_2$ gef.	Zusammensetzung der Gasphase in Mol-% p-$C_6H_4Br_2$ Mittel
53·0°	[1])	0			8·53		
53·1	$3^1/_2$	4·8	42·5	42·8	8·72	4·0	4·0
53·1	$5^1/_2$		43·2			4·0	
58·5	$10^1/_2$	26·1	46·9	46·6	9·64	7·8	8·5
58·5	$12^1/_2$		46·3			9·2	
62·0	$7^1/_2$	42·0	50·5	50·3	10·52	12·6	12·2
62·0	7	41·9	50·1			11·8	
69·8	10	59·5	55·5	55·9	11·96	23·6	23·7
69·8	12		56·4			23·8	
76·0	10	75·2	57·1	57·0	12·39	26·7	26·8
76·0	25		56·9			26·8	
83·0	21	93·0	53·6	54·0	12·00	45·8	46·0
83·0	23		54·3			46·2	
87·2	[1])	100			9·10		

Diskussion der Resultate.

Fig. 10 zeigt aufs bestimmteste, dass das untersuchte System dem Typus IIa angehört. Dabei ist aber nicht allein Vorbedingung, dass die Tripelpunktsdrucke ungefähr die nämlichen sind, sondern gleichfalls, dass die Äste der Schmelzkurve nahe aneinander liegen auf der Seite der Komponente *B* (S. 666) und im Zusammenhang damit (vgl. S. 665) weit auseinander liegen auf der Seite der Komponente *A*. Dies ist hier nun aber gar nicht der Fall. Auf Grund der oben entwickelten Theorie hätte ich also hier den Fall IIb (Minimum) erwartet. Dennoch lässt sich die Erklärung für dies scheinbar abweichende Verhalten sehr bequem den oben gegebenen theoretischen Ausführungen entnehmen. Soll ein Minimum auftreten, so muss:

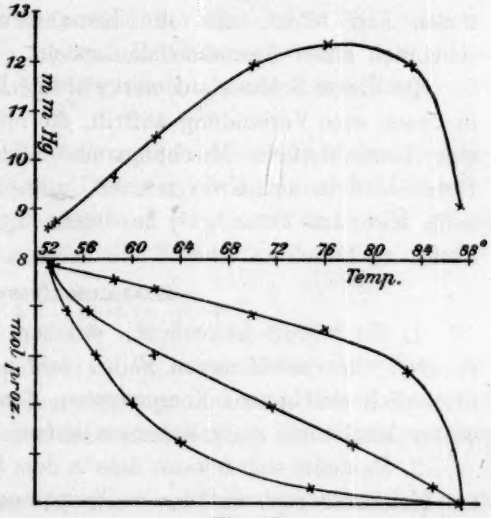


Fig. 10.

$$(1 - x_L)\, P_{T_1} e^{\int \frac{R T_1}{q} (x_S - x_L)} + p_B < P_{T_1}.$$

[1]) Für die Einzelheiten dieser Versuche vgl. Tabelle 4.

Denkt man sich nunmehr den günstigen Umstand, dass p_B vernachlässigt werden darf (indem z. B. die Komponenten einen grossen Unterschied in ihrer Schmelztemperatur aufweisen), so führt der Faktor $(1 - x_L)$ auf eine Verkleinerung, der Faktor $e^{f\frac{RT_1}{q}(x_S - x_L)}$ auf eine Vergrösserung des Werts des ersten Glieds in bezug auf den des zweiten. Es ist ja $(1 - x_L)$ stets < 1. Der andere Faktor ist > 1 und nur, wenn $x_S = x_L$, ist dieser gleich eins. In diesem Fall kann man einen Abfall erwarten; sobald aber x_S und x_L einen verschiedenen Wert haben, tritt der vergrössernde Faktor ein, und der betreffende Unterschied kommt exponentiell dort hinein.

Der vergrössernde Einfluss wird dann den andern sehr bald übertreffen, und wir finden dann statt eines Minimums einen eindeutig bestimmten Verlauf, ja, bald ein Maximum.

Da nun in dem hier untersuchten System unter Bedingungen, die für ein Minimum günstig sind, dennoch ein Maximum eintritt, so dürfen wir wohl sagen, dass das Auftreten eines Maximums den normalen Fall bildet, und die Roozeboomsche Figur (Fig. 1) wahrscheinlich einen Ausnahmefall darstellt.

Da dieser Schluss auf merkwürdige Folgerungen führt für Systeme, in denen eine Verbindung auftritt, die mit ihren Dissociationsprodukten eine kontinuierliche Mischungsreihe bildet, so habe ich das System Brom—Jod in den Kreis meiner Untersuchung gezogen. Dieses gehört nach Meerum-Terwogt[1]) zu diesem Typus. Ich hoffe, darüber demnächst zu berichten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde untersucht, welchen Verlauf die Dreiphasenkurve (L-S-G) in verschiedenen Fällen zeigen kann in Systemen mit kontinuierlich mischbaren Komponenten, deren Schmelz- und Siedekurven weder Maximum, noch Minimum aufweisen.

2. Es stellte sich heraus, dass in dem System p-$C_6H_4Cl_2$—p-$C_6H_4Br_2$ ein Maximumdruck auf dieser Dreiphasenkurve vorkommt.

3. Es wurde gezeigt, dass dieser Typus wahrscheinlich der normale ist.

4. Eingehendere theoretische, sowie experimentelle Mitteilungen, speziell für das System Br—J werden in Aussicht gestellt.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, 203 (1905).

Utrecht, van 't Hoff Laboratorium.

Über den Einfluss von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen.

Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Körber.

Von

S. Lussana[1]).

(Eingegangen am 14. 12. 11.)

In einer in dieser Zeitschrift[2]) veröffentlichten Bemerkung erwidert Herr Friedrich Körber etwas temperamentvoll auf meinen bescheiden erhobenen Prioritätsanspruch[3]), in dem ich auf einige chronologische Daten hingewiesen habe. Ich muss gestehen, die Kritik, die Herr Körber an meiner jetzt schon alten Arbeit über den Einfluss des Drucks auf den elektrischen Widerstand der Elektrolyte übt, wäre in seiner ersten Veröffentlichung besser am Platze gewesen; dies hätte mich der Pflicht enthoben, mich jetzt nochmals mit dieser Frage aufhalten zu müssen.

Zu Unrecht nimmt Herr Körber an, ich wüsste nicht, welche einzelnen Glieder den elektrolytischen Widerstand beeinflussen. Ich habe mich mit ihnen eingehend beschäftigt und sie einzeln in meiner Arbeit geprüft, auch wenn ich in derselben die Formel:

$$\frac{1}{\lambda}\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} + \frac{\lambda'}{\lambda}\frac{1}{\alpha'}\frac{\Delta\alpha'}{\Delta p}$$

nicht wiedergegeben habe, in der λ, v, η, α der Reihe nach das Leitvermögen, das Volumen, die Ionenreibung und den Dissociationsgrad des gelösten Stoffs, und α' den Dissociationsgrad des Lösungsmittels bedeuten.

In genügend verdünnten Lösungen gilt für die Existenz einer Inversionstemperatur, d. h. einer Temperatur, bei der der Widerstand unabhängig vom Druck ist, die Bedingung:

$$\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} = 0.$$

---

[1]) Aus dem Italienischen übersetzt von Felix Fraenckel, Düsseldorf.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 420 (1911).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 420 (1911).

Dieser Bemerkung fügt Körber hinzu: „Diese Bedingung kann für eine bestimmte Temperatur aber nur für einen bestimmten Druck erfüllt sein, nicht aber für alle Drucke oder auch nur für ein grösseres Druckintervall; denn während mit steigendem Druck die innere Reibung beschleunigt wächst, wird die Volumabnahme mit steigendem Druck immer kleiner."

Hier legt Herr Körber offenbar zu grosses Gewicht auf den Zusammenhang, der zwischen der innern Reibung der Flüssigkeiten und der Reibung besteht, der die Ionen in ihrer Beweglichkeit in Flüssigkeiten unter der Einwirkung eines elektrischen Stromes unterliegen. Wenn auch diese beiden Grössen zueinander in Beziehung stehen, so ist doch noch nicht bewiesen, dass sie identisch sind. Ausserdem vergisst Körber, dass damals, als ich meine Arbeit veröffentlichte, die neueste Untersuchung über den Einfluss des Drucks auf die innere Reibung diejenige Cohens war, und dort[1]) findet man unter anderen Schlussfolgerungen gerade die folgende:

„Bis zu 900 Atm. und Temperaturen von 25° ist ein Minimum der Viskosität nicht zu beobachten, die Änderung der Viskosität ist aber nicht dem Druck proportional, sondern wächst langsamer.

Bei konzentrierten wässerigen *NaCl*- und NH_4Cl-Lösungen nimmt die Viskosität der Lösung durch Druck zu, und es ist die prozentische Änderung nahe dem Druck proportional. Der Einfluss der Temperatur ist gering."

Diese Schlussfolgerungen sind genau das Gegenteil dessen, was Herr Körber behauptet, und würden einen Parallelismus zwischen der Änderung des Volumens mit dem Drucke und der Änderung der innern Reibung beweisen. Erst später hat Hauser[2]) nachgewiesen, dass die Viskosität des Wassers gegen 32° ein Minimum aufweist, und weiter, „bei höhern Temperaturen ist die Zunahme der Viskosität bei derselben Temperatur um so grösser, je höher der Druck ist (gültig für das Druckintervall 300 bis 500 Atm.)".

Nach ihm ist Ladenburg[3]) auf Grund von Versuchen mit einem Gemisch aus drei Teilen Kolophonium und einem Teil Terpentinöl, dessen spezifisches Gewicht bis zu 1·01 betrug, mit Hilfe der Methode

---

[1]) R. Cohen, Über den Einfluss des Drucks auf die Viskosität von Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. [3] **45**, 666 (1892).

[2]) Über den Einfluss des Drucks auf die Viskosität des Wassers. Ann. d. Phys. [4] **5**, 597 (1901).

[3]) Über die innere Reibung zäher Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit vom Druck. Ann. d. Phys. [4] **22**, 287 (1907).

durch eine Flüssigkeit fallender Kugeln zu dem Schlusse gelangt: „Der nach dieser Methode bestimmte Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Viskosität war bei der benutzten Flüssigkeit (vom Reibungskoeffizienten 1300 C. G. S.) innerhalb der angewandten Druck- und Temperaturgrenzen sehr gross (für 1° etwa 25% und für 100 Atm. etwa 100%) und stieg mit abnehmender Temperatur und wachsendem Druck stark an; er war für die betreffende Flüssigkeit nicht durch reine Dichtigkeitsänderung zu erklären."

Offenbar haben diese letztgenannten Untersuchungen nichts mit unserm Falle zu tun, vielmehr kommen ausser den vor der Cohenschen veröffentlichten Arbeiten nur diejenigen dieses Forschers und Hausers in Betracht. Für sie ist die Sicherheit, mit der Körber zu seinen Schlussfolgerungen gelangt, mindestens etwas übertrieben. Was mich persönlich anbetrifft, so darf man auch nicht vergessen, dass jene Messungen der innern Reibung von Flüssigkeiten, die ihm als Stütze dienen können, erst mehrere Jahre nach Erscheinen meiner Arbeit veröffentlicht wurden.

Schliesslich wundert sich Herr Körber, wie ich mich darüber beklagen konnte, dass E. W. Schmidt[1]), als er in einem Spezialfalle die Existenz einer Inversionstemperatur nachwies, es nicht für nötig hielt, meine Untersuchungen anzuführen. Er sagt: „Warum sollte auch Herr E. W. Schmidt, nachdem er diese zufällige Erscheinung der Unabhängigkeit des Widerstands bei einer bestimmten Konzentration in einem bestimmten Lösungsmittel für eine bestimmte Temperatur aufgefunden hatte, noch besonders unterstreichen, dass Herr Lussana auf Grund keiner Theorie und nicht zutreffender empirischer Extrapolationen irrtümlicherweise sich berechtigt geglaubt hatte, diese Unabhängigkeit als allgemeine Erscheinung für jede Lösung vorauszusagen."

Diese Worte überschreiten offenbar die Grenzen einer rein objektiven Diskussion und können nicht die Tatsache rechtfertigen, dass Herr Schmidt meine Arbeit nicht zitiert hat. Es ist allerdings richtig, dass die Untersuchungen Schmidts sich auf vom Wasser verschiedene Lösungsmittel beziehen; aber es ist ebenso richtig, dass jedesmal, wenn er in seiner Arbeit von wässerigen Lösungen spricht, seine Schlussfolgerungen mit den meinigen völlig übereinstimmen, wenigstens innerhalb der Grenzen meiner Untersuchungen. Für diese Diskussion ist es wichtig, dass die Isothermen, die er für eine stark dissociierte wässerige Lösung in Fig. 8 auf S. 324 wiedergibt, und die aus der Körber-

[1]) Über den Einfluss des Drucks auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 305 (1910).

schen Arbeit abgeleitet sind, so verlaufen, dass die auf 100° bezogene Kurve sich einer mit der Druckachse zusammenfallenden Geraden stark nähert.

Schliesslich ist der Vorwurf des Herrn Körber ungerechtfertigt, ich habe mich nicht mit der theoretischen Seite der Frage beschäftigt, denn in Wirklichkeit habe ich sie berücksichtigt, wenigstens soweit es die damals zur Verfügung stehenden Elemente gestatteten.

Die Behauptung, ich habe mich bei der Voraussage der wahrscheinlichen Existenz einer Inversionstemperatur geirrt, ist zum mindesten verfrüht, meiner Ansicht nach auch falsch. Der Beweis, den Herr Körber hierfür zu erbringen versucht, beruht in der Tat auf einem Missverständnis. Er legt nämlich zu grosses Gewicht auf den Zusammenhang, der zwischen der innern Reibung der Flüssigkeiten und der Ionenreibung besteht; dieser Zusammenhang bedeutet aber keine Identität, wie dies auch J. J. van Laar in seinem geschätzten „Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf thermodynamischer Grundlage" sehr ausführlich beweist. Auf S. 43 schreibt er: „Also stehen wir noch stets an der Schwelle einer vollständigen Erklärung; nur in qualitativer Hinsicht haben wir einen Begriff bekommen von dem Zusammenhang der beiden parallel laufenden Erscheinungen: Ionenbeweglichkeit und Fluidität der Lösung".

Hiervon abgesehen, sind die Untersuchungen auf diesem Gebiete noch zu eng begrenzt, als dass man sichere Schlüsse auf ihnen aufbauen könnte. Die Existenz einer Temperatur, bei der der elektrische Widerstand wässeriger Lösungen merklich unabhängig vom Drucke ist, wenigstens innerhalb genügend weiter Grenzen, ist nicht nur möglich, sondern auch wahrscheinlich.

Siena, Physikalisches Institut der Kgl. Universität,
den 7. Dezember 1911.

Über die Kinetik der Umwandlung von Chloralkylaminen in heterozyklische Verbindungen. II.

Von

H. Freundlich und Marion B. Richards.

(Eingegangen am 17. 2. 12.)

In einer frühern Arbeit von Freundlich und Krestovnikoff[1]) war die Kinetik der beiden Reaktionen:

δ-Chlorbutylamin = Pyrrolidinchlorhydrat

und: ε-Chloramylamin = Piperidinchlorhydrat

in wässeriger Lösung untersucht worden. Die nachfolgende Mitteilung enthält nun eine Erweiterung dieser Untersuchung. Die vor allem interessante Frage nach dem Verhalten eines Vierrings musste aus äussern Gründen vorläufig zurückgestellt werden. Nach zwei Richtungen hin wurde die erwähnte Arbeit fortgesetzt: einmal zeigte sich, dass man diese Reaktionen auch in nichtwässerigen Lösungsmitteln verfolgen kann, was aus verschiedenen Gründen von Belang schien; ferner wurde ein Derivat des δ-Chlorbutylamins untersucht, besonders mit Hinblick auf die Frage, wie weit durch Substitution die Beständigkeit des Ringsystems verringert wird, wie leicht man etwa zu Gleichgewichten zwischen aliphatischem und aromatischem Stoff gelangen kann, die im messbaren Bereich liegen.

1. Die Umwandlung des ε-Chloramylamins in Piperidinchlorhydrat in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Es wurde zu diesen Versuchen ε-Chloramylaminchlorhydrat benutzt, weil davon noch eine grössere Menge in unserm Besitz war. Das Präparat war mehrfach frisch aus Alkohol und Essigester umkristallisiert worden und gab in wässeriger Lösung bei einer *NaOH*-Konzentration von 0·2011-norm. und 25° eine monomolekulare Konstante von 0·0070. Dies stimmt mit den Versuchen von Krestovnikoff befriedigend überein, der bei einer *NaOH*-Konzentration von 0·202 und unter gleichen Bedingungen eine Konstante von 0·0072 fand.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 79 (1911).

Das erste mit Wasser schwer mischbare Lösungsmittel, an dem bemerkt wurde, dass es sowohl Amin wie Piperidinchlorhydrat in nicht geringem Masse löst, war Chloroform. Es wurde nun ein Versuch in der folgenden Weise angestellt: das Amin wurde aus einer wässerigen, mit *NaOH* alkalisch gemachten Lösung von ε-Chloramylaminchlorhydrat mit CCl_3H ausgeschüttelt, der Gehalt an Amin alkalimetrisch bestimmt und die Umwandlung in das Piperidinchlorhydrat durch Titration des sich bildenden Chlorions verfolgt. Da zeigte sich nun, dass viel mehr Chlorion entstand, als nach der ursprünglichen Aminkonzentration sich bilden konnte (z. B. bei 25° statt der maximal möglichen Konzentration von 0·04023-norm. eine von 0·06128-norm. in 7 Tagen). Es lag nahe, daran zu denken, dass dies Mehr an Chlorion aus dem Chloroform stammte, dessen Zersetzung etwa durch die Luft von einem der anwesenden Stoffe beschleunigt wurde. Tatsächlich scheint das Piperidinchlorhydrat nicht ganz indifferent zu sein; eine 0·058-norm. Lösung desselben in Chloroform gab bei 25° in 18 Stunden eine Zunahme der Chlorionkonzentration von ungefähr 5%. Es sei noch bemerkt, dass das Chloroform ein reines Präparat von Kahlbaum war, das von vornherein keine Reaktion auf Chlorion gab. Näher wurden die hier vorliegenden Verhältnisse vorläufig noch nicht untersucht[1]).

Es wurde dann Tetrachloräthan als Lösungsmittel versucht. Das Präparat stammte von dem Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg; es wurde getrocknet und mehrfach umdestilliert, der zwischen 145 bis 146° übergehende Anteil wurde verwendet. Es zeigte keine Reaktion auf Chlorion und eine 0·04-norm. Lösung von Piperidinchlorhydrat gab nach 14 Tagen bei 25° gehalten denselben Chloriongehalt wie am Anfang.

Die Versuche wurden folgendermassen angestellt: eine wässerige Lösung von ε-Chloramylaminchlorhydrat wurde mit *NaOH* in äquivalenter Konzentration versetzt und das freigemachte Amin mit Tetrachloräthan ausgeschüttelt. Die so gewonnene Lösung wurde feucht, wie sie war, verwendet. Dies geschah aus mehrern Gründen: es hält schwer, ein Trockenmittel zu finden, das nicht mit dem Amin in Wechselwirkung tritt, ganz abgesehen davon, dass sich in der zum Trocknen nötigen Zeit das Amin zum Teil schon umlagert, die Konzentration der

[1]) Über den Einfluss von Fremdstoffen auf die Zersetzung des Chloroforms haben wir nicht viel Angaben finden können; Böttger und Kötz [Journ. f. prakt. Chemie **65**, 494 (1902)] erwähnen, dass Platinmohr in diesem Sinne wirkt, Simmer [Arch. f. Pharm. **244**, 672 (1906)] gibt an, dass einige Alkaloide die Zersetzung begünstigen.

Lösung also zu klein wird. Ferner wurden diese Versuche aber vor allem mit der Absicht unternommen, die von v. Halban[1]) entwickelten Anschauungen zu prüfen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen Lösungsmitteln mit den Löslichkeiten der reagierenden Stoffe zu vergleichen; bei dem Amin konnte nun wegen seiner Unbeständigkeit die Löslichkeit kaum bestimmt werden, man musste sich damit begnügen, seine Verteilung zwischen je zwei Lösungsmitteln festzustellen. Hierbei war es nicht zu umgehen, dass das eine Lösungsmittel Wasser war, und das andere bei den Verteilungsversuchen wasserhaltig wurde. Es musste demnach auch die Reaktionsgeschwindigkeit im wasserhaltigen Medium untersucht werden.

Dieser Umstand bedingt nun zunächst eine eigentümliche Schwierigkeit. Die Reaktion sollte in der Weise verfolgt werden, dass von Zeit zu Zeit ein gegebenes Volumen der Tetrachloräthanlösung mit einem Überschuss von wässeriger $AgNO_3$-Lösung versetzt wurde und der Überschuss an $AgNO_3$ mit Rhodankaliumlösung nach den Vorschriften von Rothmund und Burgstaller[2]) zurücktitriert wurde.

Berechnete man nun den Verlauf der Reaktion:

$$\varepsilon\text{-Chloramylamin} = \text{Piperidinchlorhydrat}$$

aus der gebildeten Chlorionmenge als Reaktion erster Ordnung, so nahmen die Konstanten mit der Zeit stark ab. Man konnte nun zuerst daran denken, dass man es mit ähnlichen Verhältnissen zu tun hätte, wie in wässeriger Lösung, wenn sich das reine Amin ohne Überschuss von Alkali umlagert, und man damit rechnen muss, dass sich die gebildete Salzsäure zwischen Piperidin und Amin verteilt. Dass sich die doppelte Umsetzung von Salzen auch in nichtwässerigen Lösungen rasch vollziehen kann, geht aus neuern Versuchen von v. Halban[3]) hervor. In diesem Falle müssen, wie von Freundlich und Krestovnikoff[4]) näher ausgeführt wurde, die Konstanten erster Ordnung mit der Zeit abnehmen, und der Reaktionsverlauf lässt sich nach einer verwickeltern Gleichung berechnen.

Im Widerspruch mit dieser Vermutung stand aber nun folgende Erfahrung: Man kann den Reaktionsverlauf im Tetrachloräthan auch in anderer Weise verfolgen, nämlich alkalimetrisch, indem man die Abnahme des Amingehalts feststellt; es werden von Zeit zu Zeit gegebene Volumina der Tetrachloräthanlösung mit bekannten Mengen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 330 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 729—730 (1911).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 86—88 (1911).

wässeriger *HCl*-Lösung im Überschuss versetzt und der Überschuss mit *NaOH* und Nitrophenol als Indikator zurücktitriert. Die aus der Abnahme der Aminkonzentration berechneten Konstanten erster Ordnung erwiesen sich nun als ausgezeichnet konstant[1]).

[1]) Diese verschiedenen Ergebnisse der beiden Messmethoden waren so überraschend, dass es erwünscht war, mit beiden auch die Umlagerung des reinen Amins (ohne Überschuss an *NaOH*) in wässeriger Lösung zu verfolgen. Hier ergab sich aber völlige Übereinstimmung, wie die nachfolgende Tabelle zeigt; in ihr bedeuten z die Zeit in Minuten und $a - x$ die jeweils noch vorhandene Aminkonzentration:

z	$a - x$ Mol im Liter (aus der Cl'-Iontitration)	$a - x$ Mol im Liter (aus der Titration des Amins)
0	0·03801	0·03801
33	0·03188	0·03172
58	0·02815	0·02802
95	0·02407	0·02405
253	0·01375	0·01379
320	0·01110	0·01108
373	0·00977	0·00977
1701	0·00277	0·00271

An diesen Versuchsreihen wurde die umständliche Ausrechnung der Konstanten k' (S. 88 der Abhandlung von Freundlich und Krestovnikoff) nicht durchgeführt, wohl aber bei einer andern Versuchsreihe, die wieder gute Konstanz der k'-Werte bei starker Abnahme der k-Werte ergab.

An dieser Stelle mögen noch zwei Irrtümer berichtigt werden, die sich in die Abhandlung von Freundlich und Krestovnikoff eingeschlichen haben. Wie M. B. Richards beim Nachrechnen fand, war bei der Integration der Differentialgleichung auf S. 87 der genannten Abhandlung durch allzufrühes Einsetzen der Zahlenwerte übersehen worden, dass der Ausdruck L (siehe S. 88) nicht nur sehr klein, sondern streng gleich Null wird. Das Integral auf S. 88 wird dadurch einfacher, und zwar lautet der vierte Ausdruck nicht:

$$\frac{P}{A-1} \ln \frac{n+H-L}{-\frac{m}{b}+H-L} + \frac{Q}{A-1} \ln \frac{n+H+L}{-\frac{m}{b}+H+L},$$

sondern vielmehr:

$$\frac{1}{A-1} \ln \left\{ \frac{n+H}{-\frac{m}{b}+H} + \frac{H}{n+H} - \frac{H}{-\frac{m}{b}+H} \right\}.$$

Für die erhaltenen Zahlenwerte macht dies wenig aus, die Werte von k' (S. 88) bleiben in ihren beiden ersten Stellen unverändert.

Ferner wurde auf S. 100 der erwähnten Abhandlung gefolgert, dass, da hier bei dieser Rechnung die Annahme der Umlagerung des nichtdissociierten Amins zu richtigen Ergebnissen führt, das nichtdissociierte Amin als die Substanz anzusehen sei, die sich umwandelt, nicht die Ionen desselben. Prof. Wegscheider machte den einen von uns (H. Freundlich) in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, dass,

Dieser eigentümliche Widerspruch liess sich mit grosser Wahrscheinlichkeit folgendermassen erklären: Das Piperidinchlorhydrat ist in Wasser sehr viel löslicher als in Tetrachloräthan. Dies ergibt sich zunächst aus den später zu besprechenden Löslichkeitsversuchen. In verdünnter Lösung wird infolge der Dissociation die Verteilung noch weiter zugunsten des Wassers verschoben. So verbrauchten z. B. 5 ccm einer 0·04-molaren Lösung von Piperidinchlorhydrat in Tetrachloräthan nach Zusatz von 10 ccm $AgNO_3$-Lösung, 11·7 ccm Rhodankaliumlösung. Von dieser Tetrachloräthanlösung wurden 10 ccm mit 10 ccm Wasser geschüttelt, die beiden Schichten voneinander getrennt und von jeder 5 ccm analysiert. Es ergab sich, dass:

5 ccm der Tetrachloräthanschicht + 10 ccm $AgNO_3$-Lösung 19·5 ccm $KCNS$-Lösung verbrauchten, 10 ccm $AgNO_3$-Lösung verbrauchten allein ebenfalls 19·5 ccm $KCNS$-Lösung;

dagegen verbrauchten:

5 ccm der wässerigen Schicht + 10 ccm $AgNO_3$-Lösung 11·7 ccm $KCNS$-Lösung;

d. h. das Piperidinchlorhydrat war praktisch vollständig in die wässerige Schicht übergegangen.

Nun ist es nicht zu umgehen, dass die 50 ccm der Lösung des Amins in Tetrachloräthan neben dem gelösten Wasser noch feinste Tröpfchen davon enthalten. Bei der sehr starken Aufnahme des Piperidinchlorhydrats durch das Wasser wird ein Teil desselben bei der Bildung aus dem Amin von diesem Tröpfchen aufgenommen werden[1]). Es ist ferner noch zu erwarten, dass die Löslichkeit des Wassers im Tetrachloräthan durch das Piperidinchlorhydrat erniedrigt wird. Möglicherweise scheidet sich also im Verlauf der Reaktion noch mehr von der wässerigen Piperidinchlorhydratlösung als zweite Phase aus.

Beim Titrieren wird man demnach anfangs, solange die Tröpfchen ziemlich gleichförmig in dem Tetrachloräthan verteilt sind, ungefähr

---

wie er früher [Wien. Monatshefte **21**, 699 (1900) und Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 518 (1900)] schon nachgewiesen hatte, man unter keinen Umständen aus Geschwindigkeitsmessungen schliessen kann, ob der undissociierte Stoff oder seine Ionen reagieren. Tatsächlich lässt sich durch eine einfache Umformung zeigen, dass man auch unter der Annahme, dass die Ionen reagieren, zu der auf S. 87 aufgestellten Differentialgleichung gelangt.

[1]) Nimmt man in den 50 ccm Tetrachloräthanlösung 0·1 ccm Wasser an, und berechnet man gemäss der Verteilung des Piperidinchlorhydrats die vom Wasser aufgenommene Menge, so genügt sie vollauf, um das Minus an Cl'-Ion und das dadurch bewirkte Sinken der Konstante zu erklären.

die richtige Konzentration an gebildetem Cl'-Ion finden. Allmählich sammeln sich die Wassertröpfchen, begeben sich an die Oberfläche und an die Wände, und immer geringer und zufälliger wird die Cl'-Ionkonzentration sein, die man in dem herauspipettierten Volumen titriert. Tatsächlich konnte regelmässig mit Sicherheit beobachtet werden, dass die Tetrachloräthanlösung anfangs ganz wenig getrübt erschien, während sie am Ende der Reaktion völlig klar aussah; dann liessen sich auch oft kleine Wassertröpfchen am Glase entdecken.

Die Titration des Cl'-Ions lässt sich also nicht verwenden, dagegen stösst die des Amins auf keine Bedenken. Die Verteilung des Amins zwischen Wasser und dem Tetrachloräthan liegt sehr zugunsten des letztern, wie man später sehen wird. Die von den Tröpfchen aufgenommene Menge kommt daher kaum in Betracht. Ferner braucht man nicht auf die Umsetzung zwischen dem gebildeten Piperidinchlorhydrat und dem Amin Rücksicht zu nehmen, da ersteres sehr weitgehend von der wässerigen Phase aufgenommen wird. Diese letztere ist übrigens so fein verteilt, dass wohl sicher für diese Aufnahme günstige Bedingungen vorhanden sind, und man nicht etwa auf Diffusionsvorgänge wird gefasst sein müssen. Was man misst, ist wohl unzweifelhaft die chemische Reaktion:

$$\varepsilon\text{-Chloramylamin} = \text{Piperidinchlorhydrat}$$

in dem Tetrachloräthan.

Die nachfolgenden Versuche wurden also in der Weise angestellt, dass die Aminlösung, wie oben beschrieben, von Zeit zu Zeit mit einem Überschuss von wässeriger HCl-Lösung versetzt und der Überschuss des HCl mit $NaOH$ und Nitrophenol als Indikator zurücktitriert wurde. Die Konstante k der nachfolgenden Tabelle ist nach der Gleichung erster Ordnung:

$$k = \frac{1}{z} \ln \frac{a}{a - x}$$

berechnet; hier ist z die Zeit in Minuten, a die Anfangskonzentration des Amins im Tetrachloräthan, $a - x$ seine jeweilige Konzentration; beide in Mol im Liter (vgl. Tabelle 1, S. 687).

Eine Versuchsreihe bei 24·8° mit einer $a = 0{\cdot}04228$ gab bei guter Konstanz einen Wert der Konstanten von 0·0017.

Die Versuche bei 0° wurden in einem Gefäss mit feingestossenem Eis ausgeführt, das sich in einem mit Eis gefüllten, wärmeisolierten Kasten befand. Hier war der Mangel an Übereinstimmung zwischen Cl'-Iontitration und Amintitration viel grösser als bei 25°, was mit der

Tabelle 1[1]).

ε-Chloramylamin in Tetrachloräthan.

$t = 25{\cdot}6°$; $a = 0{\cdot}03862$.

z (in Minuten)	$a - x$	k
53	0·03493	0·0019
247	0·02450	0·0018
310	0·02117	0·0019
370	0·01888	0·0019
1372	0·00260	0·0020
∞	0	
		0·0019

oben gegebenen Erklärung gut im Einklang steht; denn die Löslichkeit des Wassers im Tetrachloräthan ist geringer, und die suspendierten Wassertröpfchen halten sich hartnäckiger.

Tabelle 2.

ε-Chloramylamin in Tetrachloräthan.

$t = 0°$; $a = 0{\cdot}03747$.

z (in Minuten)	$a - x$	k
162	0·03595	0·00026 (?)
1324	0·02926	0·00019
1721	0·02697	0·00019
2753	0·02257	0·00018
5917	0·01297	0·00018
7086	0·01051	0·00018
10373	0·00558	0·00019
∞	0	
		0·00019

Bei der höhern Temperatur von 36·7° wich die Cl'-Iontitration viel weniger von der Amintitration ab als bei 25°; bis zu einem Umsatz von 30 % sanken die Konstanten nur wenig, und zwar von einem Werte von 0·0041 auf 0·0039. Im weitern Verlauf der Reaktion war das Sinken merklicher. Es entspricht dies dem Umstand, dass das Wasser bei der höhern Temperatur löslicher im Tetrachloräthan ist, und dass sich weniger Tröpfchen suspendiert halten.

[1]) Zum Vergleich eine Versuchsreihe, bei der das Cl'-Ion titriert wurde:

$t = 25{\cdot}6°$; $a = 0{\cdot}04691$.

z (in Minuten)	$a - x$	k
53	0·04256	0·0018
195	0·03739	0·0011
350	0·03244	0·0007
1373	0·01749	0·0006

Tabelle 3.

ε-Chloramylamin in Tetrachloräthan.

$t = 36{\cdot}7°$; $a = 0{\cdot}02885$.

x (in Minuten)	$a - x$	k
32	0·02528	0·0041
58	0·02228	0·0045
83	0·01995	0·0045
105	0·01798	0·0045
258	0·008537	0·0047
318	0·006279	0·0048
372	0·004925	0·0047(5)
∞	0	
		0·0045

Was die Temperaturabhängigkeit anbetrifft, so erweist sich die Arrheniussche Formel:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B$$

wieder als gültig, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 4.

$A = 7231$; $B = 17{\cdot}94$.

t	T	k (beob.)	k (ber.)
0°	273°	0·00019	0·00019
24·8°	297·8°	0·0017	0·0018
25·6°	298·6	0·0019	0·0019
36·7°	309·7	0·0045	0·0045

Die Temperaturveränderlichkeit ist kleiner als in wässeriger Lösung. Dort hatte das A einen Wert von 10440 und der sogen. Temperaturkoeffizient für 10° hatte zwischen 0 und 10° einen Wert von 3·9. Letzterer ist im Tetrachloräthan gleich 2·5.

Ein Lösungsmittel von wesentlich anderm Charakter als Tetrachloräthan, das ebenfalls Amin wie Piperidinchlorhydrat in ähnlich beträchtlichem Masse aufnimmt, konnten wir nicht finden. Nun ergab sich aber, dass man auch Lösungsmittel benutzen konnte, die nur sehr wenig Piperidinchlorhydrat lösten, wenn eben, wie es bei diesen Versuchen stets der Fall war, ein klein wenig Wasser als zweite Phase vorhanden war. In diesem sammelt sich, weil die Verteilung noch weit günstiger ist als im Falle des Tetrachloräthans, der grösste Teil des Piperidinchlorhydrats; zum Teil hält es sich auch in übersättigter Lösung. Wir fanden jedenfalls (mit einer Ausnahme) kein Auskristallisieren des erwähnten Salzes, obwohl die Lösung, soweit das organische Lösungsmittel in Frage kam, stark übersättigt sein musste. Es ist dies wohl

nicht so merkwürdig, da im allgemeinen keine Keime des Salzes vorhanden sein werden.

Es wurden Versuche mit Nitrobenzol und Benzol angestellt, und zwar ganz in der gleichen Weise wie im vorhergehenden Falle: das Amin wurde aus seinem Chlorhydrat in wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge *NaOH* in Freiheit gesetzt, mit dem organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt, dies letztere von der wässerigen Phase getrennt und sein Gehalt an Amin von Zeit zu Zeit in der früher schon beschriebenen Weise bestimmt.

Tabelle 5.

ε-Chloramylamin in Nitrobenzol.

$t = 25°$; $a = 0{\cdot}03616$.

z (in Minuten)	$a - x$	k
136	0·03028	0·0013
213	0·02735	0·0013
280	0·02500	0·0013
347	0·02292	0·0013
1317	0·008136	0·0011
∞	0	
		0·0013

Eine zweite vorläufige Versuchsreihe hatte eine Konstante von 0·0011 ergeben.

Die nachfolgenden Versuche mit Benzol als Lösungsmittel verliefen nicht ganz so regelmässig wie die vorangehenden. Berechnet man die Konstanten vom Anfangsgehalt aus, so fiel die aus der ersten Titration berechnete meist stark heraus, und die übrigen schwankten mehr, als wenn man sie von der ersten Titration aus oder von Punkt zu Punkt berechnete. Worauf diese anfängliche Störung beruhte, wurde nicht aufgeklärt.

Tabelle 6.

ε-Chloramylamin in Benzol.

$t = 25°$; $a = 0{\cdot}04045$.

z (in Minuten)	$a - x$	k[1])
946	0·03931	—
2429	0·03661	0·000048
5351	0·03209	0·000046
6761	0·02970	0·000048
8178	0·02744	0·000050
9644	0·02563	0·000049
11454	0·02292	0·000051
16870	0·01776	0·000050
		0·000049

[1]) Die Konstante ist hier so klein, dass das Bedenken aufsteigen könnte:

Tabelle 7.

ε-Chloramylamin in Benzol.

$t = 36{\cdot}1°$; $a = 0{\cdot}03918$.

z (in Minuten)	$a - x$	k
42	0·03841	—
201	0·03764	0·00013
345	0·03639	0·00018 (?)
1352	0·03268	0·00012
2771	0·02847	0·00011
4235	0·02318	0·00012
6047	0·01763	0·00013
7140	0·01582	0·00013
		0·00012

Nimmt man auch hier die Arrheniussche Formel für die Abhängigkeit von der Temperatur als gültig an, so ergibt sich ein $A = 7575$, ein $B = 15{\cdot}48$. Der Temperaturkoeffizient für 10° ergibt sich zwischen 0 und 10° gleich 2·64.

Wie schon oben bemerkt, wurden diese Versuche vor allem auch angestellt, um zu prüfen, wie weit die Veränderlichkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Lösungsmittel von der Verschiebung des Gleichgewichts abhängt, wie weit sie anderseits auf einem unmittelbaren, katalytischen Einfluss des Lösungsmittels beruht. Handelt es sich um eine Gleichgewichtsverschiebung, so muss ein Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Löslichkeiten der reagierenden Stoffe bestehen, wie Überlegungen von van 't Hoff und Halban[1]) gezeigt haben. Besteht kein derartiger Zusammenhang, so handelt es sich wesentlich um katalytische Einflüsse.

Geht am Ende die Umwandlung des Amins gar nicht im Benzol, sondern in der wässerigen Phase vor sich? Dies ist aber sehr unwahrscheinlich, ja wohl ausgeschlossen. Nach den bekannten Betrachtungen von Goldschmidt [Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 236 (1899)] wäre das k' bei Gegenwart des Benzols gleich $k \frac{v_1 C}{v_2 + v_1 C}$; hier ist k die Geschwindigkeitskonstante in wässeriger Lösung, v_1 und v_2 sind die Volumina von Wasser und Benzol, C ist die Verteilungskonstante des Amins zwischen Wasser und Benzol. Letztere ist, wie man später sehen wird, etwa 0·2, das v_1 wurde früher, S. 685, zu 0·1 ccm angenommen, v_2 ist 50 ccm und $k = 0{\cdot}007$. Daraus berechnet sich $k' = 0{\cdot}000003$, also mehr als 10mal kleiner. Abgesehen davon müsste aber nach frühern Betrachtungen [Freundlich u. Krestovnikoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 86 ff. (1911)] wegen der Anwesenheit des Piperidinchlorhydrats die Konstanten erster Ordnung abnehmen, und schliesslich ergibt sich, wie man sehen wird, der Temperaturkoeffizient für 10° in Benzol zu 2·6, während er im Wasser 3·9 betrug.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 155 ff. (1909).

Wir haben es nur mit zwei Stoffen zu tun. Die Löslichkeit des einen, des Piperidinchlorhydrats, zu bestimmen, ist nicht schwierig. Nicht so einfach ist dies beim ε-Chloramylamin. Man kann freilich die Base aus konzentrierten Lösungen ihrer Salze mit Alkalien als ölige Flüssigkeit abscheiden. Aber mit dieser Löslichkeitsversuche anzustellen, dürfte wegen der grossen Löslichkeit und der Unbeständigkeit des Amins kaum angehen.

Es wurde daher statt der Löslichkeit das Teilungsverhältnis des Amins zwischen je zwei der Lösungsmittel gemessen. Hätte man es mit einem Nichtelektrolyten zu tun, für den bis zu gesättigten Lösungen hinauf die van 't Hoffschen Gesetze gelten, so wäre das Teilungsverhältnis gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten, und man fände relative Werte für die letztern, auf die es beim Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten nur ankommt. Da das Amin ein Elektrolyt und sehr reichlich löslich ist, so darf man nur in sehr grober Annäherung das Teilungsverhältnis dem Verhältnis der Löslichkeiten gleich setzen.

Was die Messungen anbetrifft, so wurden die Löslichkeitsversuche in der Weise angestellt, dass Piperidinchlorhydrat (Präparat von Kahlbaum) im Überschuss mit dem betreffenden Lösungsmittel bei der gewählten Temperatur mehrere Tage lang geschüttelt wurde, bis der Gehalt der Lösung unverändert blieb. Um die Verhältnisse mit den Versuchsbedingungen völlig vergleichbar zu machen, wurden mit Wasser gesättigte Lösungsmittel verwendet.

Die Verteilung des Amins zwischen je zwei Lösungsmitteln wurde folgendermassen bestimmt: Es wurde aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats das Amin mit der äquivalenten Menge *NaOH* in Freiheit gesetzt und im organischen Lösungsmittel aufgenommen; ein abgemessenes Volumen desselben wurde dann mit einem abgemessenen Volumen Wasser bei der betreffenden Temperatur geschüttelt, die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt und der Gehalt an Amin in der mehrfach beschriebenen Weise festgestellt. Auch wir fanden, frühern Erfahrungen entsprechend, dass sich das Gleichgewicht nach einmaligem Schütteln einstellt. Bei der Berechnung musste natürlich der nichtdissociierte Anteil des Amins im Wasser in Rechnung gestellt werden. Als Dissociationskonstante wurde 3.10^{-4} angenommen[1]). Die gefundenen Teilungskoeffizienten zeigten, vor allem beim Tetrachloräthan, beträchtliche Schwankungen (bis zu 13 % nach jeder Seite), aber die Werte lagen in einem Konzentrationsbereich von 0·00605—0·1836 mol. im Tetrachloräthan unregelmässig um einen Mittelwert. Wahrscheinlich

[1]) Freundlich u. Krestovnikoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 94 (1911).

ist die ausgesprochene Neigung sich gegenseitig zu emulgieren, die bekanntlich bei Gegenwart von wenig OH'-Ion besonders hervortritt Schuld an diesen Fehlern. Auf Konstanz der Temperatur wurde nach Möglichkeit geachtet.

Tabelle 8.

Löslichkeit λ von Piperidinchlorhydrat in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	t	λ (Mol im Liter)
Wasser	0°	4·87
„	25°	5·19
Tetrachloräthan (mit Wasser gesättigt)	0°	0·130
„ „ „ „	25°	0·291
Nitrobenzol (mit Wasser gesättigt)	25°	0·00543
Benzol (mit Wasser gesättigt)	25°	0·00102

Tabelle 9.

Teilungskoeffizient C von ε-Chloramylamin zwischen verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittelpaar	t	C
$\frac{\text{Wasser}}{\text{Tetrachloräthan}}$	0°	$\frac{1}{20·5} = 0·0488$
$\frac{\text{Wasser}}{\text{Nitrobenzol}}$	25°	$\frac{1}{5·95} = 0·168$
$\frac{\text{Wasser}}{\text{Benzol}}$	25°	$\frac{1}{5·26} = 0·190$

Tabelle 10.

Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion ε-Chloramylamin = Piperidinchlorhydrat in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	t	k
Wasser	0°	0·00029
„	25°	0·0071
„	37°	0·0298
Alkohol[1]) (91·2 Volumprozente)	25°	0·0010
Tetrachloräthan (mit Wasser gesättigt)	0°	0·00019
„ „ „ „	24·8°	0·0017
„ „ „ „	36·7°	0·0045
Nitrobenzol (mit Wasser gesättigt)	25°	0·0013
Benzol	25°	0·000049
„	36·1°	0·00012

Handelt es sich nur um eine Gleichgewichtsverschiebung, so muss nach van 't Hoff für eine Reaktion:

$$A + B \rightleftarrows C$$

mit den Geschwindigkeitsgleichungen:

[1]) Freundlich u. Krestovnikoff, loc. cit. S. 92.

$$-\frac{dc}{dz} = k(C)_1$$

und:

$$+\frac{dc}{dz} = k_2(A)(B)$$

die Bedingungen gelten:

$$\frac{k_1 \lambda_C}{k_2 \lambda_A \lambda_B} = \varkappa;$$

hier sind die λ die Löslichkeiten der reagierenden Stoffe. $\varkappa$ soll für alle Lösungsmittel den gleichen Wert haben. Damit diese Bedingung erfüllt ist, kann man in den einfachsten Fällen die Gültigkeit folgender Beziehungen annehmen; entweder nach van 't Hoff:

$$k_1 = \frac{H_1}{\lambda_C},$$

$$k_2 = \frac{H_2}{\lambda_A \lambda_B},$$

oder nach Halban:

$$k_1 = h_1 \lambda_A \lambda_B,$$

$$k_2 = h_2 \lambda_C,$$

wo jetzt H_1 und H_2, bzw. h_1 und h_2 vom Lösungsmittel unabhängig sein müssten.

Auf unsern Fall übertragen, hätten wir entweder:

$$k = \frac{H}{\lambda_{\text{Amin}}},$$

oder:

$$k = h \lambda_{\text{Piperidinchlorhydrat}}.$$

Für das λ_{Amin} nimmt man die proportionalen Werte auf Grund der Teilungskoeffizienten.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Tabellen 8—10, so bestätigt sich keine der beiden Gleichungen[1]). Die sehr viel kleinere Reaktionsgeschwindigkeit in Benzol spiegelt sich z. B. weder in der Löslichkeit des Piperidinchlorhydrats, noch im Teilungskoeffizienten des Amins wider. Man gewinnt doch wieder den Eindruck, als ob spezifische, katalytische Einflüsse des Mediums massgebend sind: der Kohlenwasserstoff unterscheidet sich sehr von den andern Flüssigkeiten.

Aus diesen Versuchen geht aber wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass das nichtdissociierte Amin sich umlagert. Wäre dies nicht der Fall, so hätte man einen viel ausgesprochenern Unterschied

[1]) Dimroth [Lieb. Ann. **377**, 127 (1910)] fand bekanntlich bei der Umlagerung der Keto- und Enolform des von ihm untersuchten Triazolesters die van 't Hoffsche Beziehung angenähert erfüllt.

zwischen dem stark dissociierenden Wasser und den andern Medien erwarten dürfen.

Als Anhang mögen noch folgende Versuche über die Adsorption von ε-Chloramylamin und Piperidinchlorhydrat durch Blutkohle (Merck) mitgeteilt werden. Sie haben ein gewisses Interesse, weil sie ein auffallendes Beispiel dafür bieten, wie viel stärker ein Amin (also eine Base) gegenüber einem Salz absorbiert sind, zumal es sich hier um Isomere handelt. Die Versuche wurden in der gewohnten Weise bei Zimmertemperatur ausgeführt. Da bekanntlich das Gleichgewicht sich rasch einstellt, so genügte einmaliges Schütteln; der durch die Umlagerung des Amins bedingte Fehler war daher gering. Das Amin wurde aus seiner Chlorhydratlösung mit der äquivalenten Menge *NaOH* in Freiheit gesetzt, die Lösung enthielt also noch *NaCl*; dies macht nach frühern Erfahrungen kaum etwas aus. Es wurde in der mehrfach erwähnten Weise titrimetrisch bestimmt. Die Adsorption des Piperidinchlorhydrats wurde durch Titration des Cl'-Ions nach Volhard gemessen. Bei den noch wenig geklärten Verhältnissen bei der Adsorption von Elektrolyten sollte streng genommen stets Anion und Kation nach der Adsorption bestimmt werden. Über die Grössenordnung der Adsorption geben diese Versuche aber einen Anhalt.

Die Versuche wurden nach der Gleichung:

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$$

berechnet; a ist die adsorbierte Menge in Millimolen pro Gramm Kohle, c die Gleichgewichtskonzentration, α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten.

Tabelle 11.

Adsorption von ε-Chloramylamin durch Blutkohle.

$\alpha = 6{\cdot}603.\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}2034.$

c (Mol im Liter)	a (beob.)	a (ber.)
0·00425	2·16	2·17
0·00575	2·37	2·31
0·02739	3·08	3·18
0·03809	3·43	3·40

Tabelle 12.

Adsorption von Piperidinchlorhydrat durch Blutkohle.

$\alpha = 1{\cdot}593.\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}5866.$

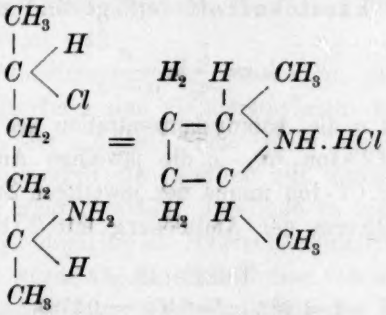
c (Mol im Liter)	a (beob.)	a (ber.)
0·01251	0·121	0·122
0·02656	0·191	0·190
0·05857	0·301	0·302

Auf Grund dieser Messungen sollte versucht werden, wie sich die Umlagerung des Amins bei Gegenwart von Blutkohle gestaltet, wie also dieser Vorgang in einer Adsorptionsschicht verläuft. Ein erster Versuch dieser Art bei 0° ergab so ver-

wickelte Verhältnisse — das gebildete *Cl*-Ion wurde nur ganz langsam an das Wasser abgegeben —, dass weitere Versuche in dieser Richtung vorerst aufgegeben werden mussten, da uns nur eine beschränkte Zeit zur Verfügung stand.

2. Die Umwandlung des Hydrochlorbutallylmethylcarbinamins in $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidinchlorhydrat in wässeriger Lösung.

Welchen Einfluss die Substitution der *H*-Atome durch andere Gruppen in den untersuchten Halogenalkylaminen ausübt, ist in verschiedener Hinsicht von Interesse. Uns beschäftigte vor allem die Frage: Wie grosse Aussicht ist dafür vorhanden, dass es durch Substitution gelingt, die Stabilität des Ringkörpers so zu verringern, dass das Gleichgewicht zwischen aliphatischem Körper und Ringsystem im Bereich des Messbaren liegt? Im allgemeinen beeinflussen solche substituierte Gruppen den Ringschluss am stärksten, die in unmittelbarer Nähe der Schliessungsstelle stehen, die also zur Bildung von α-Derivaten des Ringkörpers führen. Stoffe dieser Art sind nicht in grosser Zahl bekannt. Unter den vorhandenen schien das von Merling[1]) untersuchte Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin aussichtsvoll zu sein, das sich in das $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidinchlorhydrat umlagert:



Leider stellte sich heraus, dass das Chlorhydrat dieses Amins von der Herstellung her sehr stark verunreinigt und nicht leicht zu reinigen ist. Die nachfolgenden Versuche sind daher nur als halbquantitativ anzusehen. Immerhin scheinen sie doch eine Antwort auf die gestellte Frage zu geben und verdienen daher besprochen zu werden.

Bezüglich der Herstellung des Chlorhydrats des betreffenden Amins muss auf die Untersuchung von Merling verwiesen werden. Ein selbstgewonnenes Präparat reichte nur, um festzustellen, dass die Reaktion gut messbar verläuft. Eine grössere Menge lieferte uns die chemische Fabrik von Schuchardt. Das Präparat war ein bräunlicher Sirup, der erst nach wochenlangem Stehen neben Ätzkalk halbkristal-

[1]) Lieb. Ann. **264**, 327—329 (1891).

linisch erstarrte. Es wurde eine Platinsalzanalyse ausgeführt[1]). Die mit Platinchlorid eingedampfte Lösung gab neben eigelben Kristallen reichlich braune Schmieren. Letztere liessen sich nicht mit Äther entfernen, sondern sie waren wie die Kristalle in Alkohol und Wasser löslich; sie enthielten also auch Aminbasen. Eine Sonderung der Kristalle gelang durch abwechselndes Waschen mit wenig absolutem Alkohol und viel absolutem Äther. So erhielt man aus 0·4 g Ausgangsmaterial (+ 0·25 g Platinchlorid) nur 0·0828 g eines einwandfreien, gleichförmigen Platinsalzes. Dies gab geglüht 0·0236 g *Pt*, also 28·50% *Pt*. Berechnet für das Platinsalz des Amins $(C_6H_{12}Cl \,.\, NH_2 \,.\, H)_2 PtCl_6$ 28·62% *Pt*.

Es gelang uns nun nicht, aus diesem verunreinigten Material ein einwandfreies Präparat herzustellen, wir begnügten uns vielmehr schliesslich mit folgenden Versuchen. Wurde die wässerige Lösung des Carbinaminchlorhydrats mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so trat eine beträchtliche Zunahme der *Cl'*-Ionkonzentration mit der Zeit ein. Sie hätte sich verdoppeln müssen, wäre das Präparat rein gewesen; so nahm sie nur um wenig mehr als 50% zu. Durfte man annehmen, dass das Carbinamin die einzige in dieser Weise umlagerungsfähige Base des Präparats war, so musste diese Zunahme seiner ursprünglichen Konzentration gleich sein.

Die Reaktion wurde also durch Titration des *Cl'*-Ions wie bei Freundlich und Krestovnikoff verfolgt und nach der Gleichung erster Ordnung:

$$k = \frac{1}{z} \ln \frac{a}{a - x}$$

berechnet. Hier ist a die Anfangskonzentration des Amins = der Gesamtzunahme an *Cl'*-Ion, $a - x$ die jeweilige Aminkonzentration = Gesamtzunahme an *Cl'*-Ion minus der jeweiligen Zunahme an *Cl'*-Ion. Es wurden stets 25 ccm der Aminlösung mit 25 ccm *NaOH*-Lösung versetzt.

Tabelle 13.

$t = 25°$. $(NaOH)_0 = 0{\cdot}2786$.

z (in Minuten)	$a - x$	k
0	0·02947	—
6·5	0·02232	0·043
13	0·01681	0·043
21	0·01236	0·041
29	0·00894	0·041
38·5	0·00608	0·041
53·5	0·00353	0·040
∞	0	
		0·041

[1]) Herr Privatdozent Dr. G. Reddelien war so liebenswürdig, für uns die Analyse durchzuführen; hierfür, wie auch für manchen wertvollen Ratschlag, möchten wir ihm auch an dieser Stelle danken.

Zwei weitere, etwas weniger zuverlässige Versuchsreihen ergaben eine Konstante von 0·038.

Tabelle 14.

$t = 0°$. $(NaOH)_0 = 0·2786$.

z (in Minuten)	$a - x$	k
0	0·03049	—
56	0·02845	0·0012(4)
181	0·02451	0·0012(1)
241	0·02262	0·0012(4)
332	0·02028	0·0012(3)
427	0·01824	0·0012(1)
1361	0·00628	0·0012(6)
∞	0	
		0·0012

Eine weitere Versuchsreihe ergab auch 0·0012.

Berechnet man die Versuche nach der Arrheniusschen Formel, so findet man $A = 11510$, $B = 35·42$, also eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit wie beim δ-Chlorbutylamin und ε-Chloramylamin in wässeriger Lösung. Der Temperaturkoeffizient für $10°$ ergibt sich zwischen 0 und $10°$ zu 4·42.

Die gute Übereinstimmung der Konstanten, die völlige Analogie mit dem δ-Chlorbutylamin und ε-Chloramylamin bezüglich der Temperaturabhängigkeit, der Umstand, dass auch bei letztern die Gegenwart von Verunreinigungen die Reaktion nur wenig beeinflussen, dies alles macht es sehr wahrscheinlich, dass man es hier wirklich mit der Umwandlungsgeschwindigkeit des Hydrochlorbutallylmethylcarbinamins zu tun hat. Danach würde also die Substitution von zwei Methylgruppen an der Ringschlussstelle die Geschwindigkeit des Ringschlusses etwa um das Zehnfache verkleinern:

$k_{0°}$ (δ-Chlorbutylamin) $= 0·021$

$k_{25°}$ (δ-Chlorbutylamin) $= 0·45$

$k_{0°}$ (Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin) $= 0·0012$

$k_{25°}$ (Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin) $= 0·041$.

Man möchte daraus schliessen, dass man jedenfalls einflussreichere Gruppen als die Methylgruppe (etwa die Phenylgruppe) einführen müsste, wenn man hoffen wollte, ein Gleichgewicht in messbarem Bereich zu verwirklichen. Von Interesse wäre die Untersuchung derartiger Stoffe jedenfalls. Freilich bietet sie beträchtliche Schwierigkeiten, da

derartige Substanzen noch sehr unzugänglich sind. Man könnte vielleicht zu ihnen gelangen, wenn man von den neuerdings von v. Braun[1]) hergestellten Verbindungen der Phenylbutanreihe ausgeht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Umwandlung:

$$\varepsilon\text{-Chloramylamin} = \text{Piperidinchlorhydrat}$$

in Tetrachloräthan, Nitrobenzol und Benzol bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Lösungsmittel waren mit Wasser gesättigt und enthielten Wassertröpfchen. Die Reaktion verlief unter diesen Umständen glatt nach der ersten Ordnung, in allen Fällen langsamer als in Wasser, in Tetrachloräthan und Nitrobenzol ungefähr gleich rasch, am langsamsten in Benzol.

2. Die Arrheniussche Formel:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B$$

bewährt sich gut in Tetrachloräthan. Der Temperaturkoeffizient für 10° (zwischen 0 und 10°) war in Tetrachloräthan und Benzol kleiner als in Wasser (2·5, bzw. 2·6 gegen 3·9).

3. Die Löslichkeit von Piperidinchlorhydrat in Wasser und den andern drei genannten (mit Wasser gesättigten) Lösungsmitteln wurde bestimmt, ferner der Teilungskoeffizient des ε-Chloramylamins zwischen Wasser und ihnen.

4. Es ergab sich keine Beziehung zwischen diesen Grössen und den Geschwindigkeitskonstanten; wahrscheinlich übt also in diesen Fällen das Medium einen spezifischen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

5. ε-Chloramylamin wird von Blutkohle in wässeriger Lösung sehr viel stärker adsorbiert als das isomere Piperidinchlorhydrat.

6. Es wurde die Umlagerung:
Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin=$\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidinchlorhydrat in wässeriger Lösung mit überschüssiger *NaOH* bei zwei Temperaturen verfolgt. Da die Substanz stark verunreinigt war, sind die Ergebnisse nicht völlig sicher. Unter bestimmten Voraussetzungen liess sich wahrscheinlich machen, dass man die Geschwindigkeit des Vorgangs als

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2837 (1910) und **44**, 2867 (1911). Herr Professor v. Braun hatte die Liebenswürdigkeit, den einen von uns (Freundlich) auf diese Möglichkeit aufmerksam zu machen.

Reaktion erster Ordnung misst. Sie war kleiner als die der Umlagerung:

$$\delta\text{-Chlorbutylamin} = \text{Pyrrolidinchlorhydrat.}$$

Der Temperaturkoeffizient für 10° (zwischen 0 und 10°) war gross, nämlich gleich 4·4.

Diese Untersuchung wurde von Januar bis Juli 1911 im Phys.-chem. Institut zu Leipzig ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Elizabeth Thompson Science Fund für die freundliche Bewilligung von Mitteln, die uns die Fortsetzung dieser Untersuchungen erlaubten, herzlich danken.

Beiträge zur Kenntnis der Kapillaritätskonstanten von flüssigen Estern.

Von

P. Walden und R. Swinne.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 12.)

In einer Reihe von Abhandlungen[1]) hat der eine von uns die Kapillaritätskonstanten verschiedener Stoffe auf ihren Zusammenhang mit andern physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten vornehmlich die experimentellen Daten von Schiff, Ramsay und Shields, bzw. Aston, Guye und seinen Schülern, sowie Dutoit und Friderich. Das Temperaturintervall bewegte sich vom Schmelzpunkt der Stoffe bis zu deren Siedepunkt, bzw. bis zur kritischen Temperatur. Es wurde der Temperaturkoeffizient sowohl der Oberflächenspannung γ, als auch der spezifischen Kohäsion a^2 in Beziehung gebracht zur kritischen Temperatur. Insbesondere wurde der Wechselbeziehung der „molaren Kohäsion" Ma^2 zur Siedetemperatur Aufmerksamkeit gewidmet; es ergaben sich hieraus Möglichkeiten zur Berechnung des Molekulargewichts M aus der spezifischen Kohäsion a^2, bzw. des Associationsgrads x der Molekeln, der kritischen Grössen (kritischen Temperatur, kritischen Drucks und Volumens). Es wurden Zusammenhänge zwischen der molekularen Verdampfungswärme $M\lambda$ beim Siedepunkt und der zugehörigen „molaren Kohäsion" Ma^2 gefunden, und daraus ergaben sich Übergänge zu den Valenzen der Stoffe, zu den molekularen Dimensionen, zum Binnendruck, zu den van der Waalsschen Grössen a und b, zu den optischen und dielektrischen Eigenschaften der Medien usw.

---

[1]) P. Walden, Z. f. Elektroch. **14**, 713 1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129—225, 257—288 (1908); **66**, 385—444 (1909); **70**, 569—619 (1909); **75**, 555—577 (1910); Ion I, 402—412 (1909). Siehe auch Rudorf, Z. f. Elektroch. **15**, 746 (1909); Prideaux, Chem. N. **101**, 288 (1910); Morgan, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 339, **78**, 129 (1911); J. Traube, ebenda **68**, 289 (1910); R. Swinne, ebenda **79**, 461 (1912); Biron, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 135, 188 (1910); Dutoit und Mojoiu, Journ. Chim. Phys. **7**, 169 (1909); Ph. A. Guye, ebenda **9**, 504 (1911).

All diese Untersuchungen stellten ihrerseits eine notwendige Fortsetzung und Ergänzung der Studien dar, welchen der eine von uns (Walden) seit mehr als einem Jahrzehnt über die nichtwässerigen (organischen und anorganischen) Lösungs- und Ionisierungsmittel sich gewidmet hat: galt es doch hierbei, eine Klärung der lösenden und ionisierenden Kraft der verschiedenen Solvenzien, in Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der mannigfaltigen Lösungsmittel, herbeizuführen, bzw. anzubahnen.

Wenn nun unsere frühern Untersuchungen hauptsächlich die Beziehungen der kapillaren Grössen zu den andern physikalischen Eigenschaften der Stoffe zum Gegenstande hatten, so sollte in der nachstehenden Arbeit in erster Reihe der Einfluss der chemischen Konstitution auf die Kapillaritätskonstanten verfolgt werden. Es wurden daher (nach der Steighöhenmethode) die kapillaren Grössen einer grössern Zahl von Stoffen erstmalig bestimmt, wobei insbesondere die Rolle der Molekulargrösse und der Einfluss der Isomerie, sowie der doppelten und dreifachen Bindung bei der Auswahl der Versuchsobjekte näher erforscht werden sollten.

I. Methode der Messungen.

Bekanntlich lehrt die Thermodynamik, dass bei Änderung der Oberfläche einer Flüssigkeit um den Wert O eine Energieänderung von der Grösse:

$$\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta T}\,T\right)\cdot O$$

stattfindet[1]); hierbei bedeuten γ die gewöhnliche Oberflächenspannung, „die freie Oberflächenenergie pro qcm“ und T die absolute Temperatur dieser Flüssigkeit. Zur Bildung der Oberfläche eines Mols Flüssigkeit ist die Energie E_t „totale molare Oberflächenenergie“ erforderlich, welche:

$$\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta T}\,T\right)(v\,M)^{2/3}$$

proportional zu setzen ist; M ist das Molargewicht und v das spezifische Volumen der betreffenden Flüssigkeit[2]).

Namentlich durch die Arbeiten von Ramsay und seinen Schülern wurde die Aufmerksamkeit auf die Grösse:

$$E_0 = (v\,M)^{2/3}\,\gamma,$$

„die freie molare Oberflächenenergie“, wegen ihrer kolligativen

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 4 und 39 ff., Leipzig 1909; A. Winkelmann, Handb. d. Physik, 2. Aufl., **1**, 1122 ff., Leipzig 1908.

[2]) Siehe auch P. Walden, Ion **1**, 402 ff. (1909).

Beziehungen gelenkt. Neuerdings sind analoge kolligative Eigenschaften auch an dem Ausdruck $vM\gamma$ und an der ihm unterhalb der Siedetemperatur sehr angenähert proportionalen „molaren Kohäsion“:

$$Ma^2 \sim \frac{^1/_2\, g}{vM\gamma}$$

erkannt worden (g bedeutet die Gravitationskonstante)[1]).

Die Messung der massgebenden kapillaren Grössen wird also auf die Messung der Oberflächenspannung einerseits und die der Dichte anderseits zurückgeführt.

Die Dichtebestimmungen sind, falls nicht bereits genügend Bestimmungen vorlagen, bei mehrern, gewöhnlich drei Temperaturen ausgeführt; hierzu wurden Ostwald-Sprengelsche, selten Stöpselpyknometer, deren Inhalt 5, bzw. 10 ccm beträgt, verwandt. Als Bäder wurden mit Wasser gefüllte Blechgefässe, zuweilen auch grosse Bechergläser benutzt, die durch Ostwaldsche Thermoregulatoren bei konstanter Temperatur gehalten werden und mit den nötigen Filz-, bzw. Asbestschutzvorkehrungen versehen waren. Die Pyknometer wurden mit Wasser von derselben Temperatur geeicht, bei welcher die Dichte der Flüssigkeit bestimmt werden sollte; die hieraus berechneten Werte für die Dichte sind auf Wasser von 4° und Vakuum nach der von Kohlrausch[2]) angegebenen Formel reduziert. Die Oberflächenspannungsbestimmungen sind nach der Steighöhenmethode ausgeführt worden; der verwandte Apparat gestattet jedoch, die Spannung allein an der Grenzschicht Flüssigkeit—Luft, nicht die viel wichtigere Flüssigkeit—Dampf zu bestimmen. Es ist aber anzunehmen, dass für die untersuchten Flüssigkeiten von nicht grosser Oberflächenspannung die Veränderung der Spannung durch die gelöste Luft nicht von Bedeutung ist[3]).

Renard und Guye[4]) haben der Frage, inwieweit man sich für normale Zwecke mit Bestimmungen der Oberflächenspannung Flüssigkeit—Luft (anstatt Flüssigkeit—Dampf) begnügen kann, eine grössere Arbeit gewidmet, in der sie zu einem positiven Resultat gelangen. Bei Durchsicht des von Renard und Guye angeführten Ma-

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 183, 203 (1908); 257 (1909); P. Dutoit und P. Mojoiu, Journ. Chim. Phys. **7**, 169 (1909).

[2]) Lehrb. d. prakt. Physik, 10. Aufl., S. 77, Leipzig 1905.

[3]) Vgl. Th. Renard u. Ph. A. Guye, Journ. Chim. Phys. **5**, 81—112 (1907); H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 87, Leipzig 1909; Christoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 456 (1912).

[4]) Loc. cit.

terials fällt es auf, dass, wenn die bei Luftzutritt erhaltenen Werte der Oberflächenspannung von denen im Vakuum abweichen, sie gewöhnlich geringer sind. Da nun diese Verminderung innerhalb eines Temperaturintervalls bis 80° einigermassen gleich gross bleibt, so weist der Temperaturkoeffizient der molaren Oberflächenenergie und der molaren Kohäsion keinerlei wesentliche Unterschiede auf — beim Arbeiten unter Luftzutritt und im Vakuum. Dies Resultat ist dank der massgebenden Rolle des Temperaturkoeffizienten für kolligative Beziehungen sehr wichtig. Einem wesentlichen Fehler[1]) der Renard und Guyeschen Methode, auf welchen die Verfasser selbst einen grossen Teil der beobachteten Unterschiede zurückführen, ist in unserer Anordnung vorgebeugt, nämlich der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf mehr oder minder hygroskopische Stoffe.

Es folgt nun die Beschreibung des Messapparats (siehe Fig. 1). Zum Vermeiden des Hineingeratens von Feuchtigkeit aus der Luft in den Apparat sind an die beiden Endröhren *a* und *k* P_2O_5- und $CaCl_2$-U-Röhren angeschlossen. Bei *c* ist ein möglichst dichter Glasschliff, welcher durch *b* mit *a* in Verbindung steht und durch *d* mit dem Hauptgefäss *e*, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden, durch die Öffnung bei *c* hineinzugebenden Flüssigkeit bestimmt ist. Um mit möglichst wenig Flüssigkeit auskommen zu können, ist das Gefäss *e* mit einem ebenen Boden versehen und die Verbindungsröhre *f* zur Kapillare *h* azentrisch an der Seite angebracht. Diese Kapillare hat auf dem Wege zur Endröhre *k* eine Erweiterung *i*, die als Sicherheitsvorkehrung beim Ansaugen der Flüssigkeit durch die Kapillare aus dem Hauptgefäss dient. Die einzelnen Teile des Apparats sind kreiszylindrisch oder kreiskonisch gestaltet.

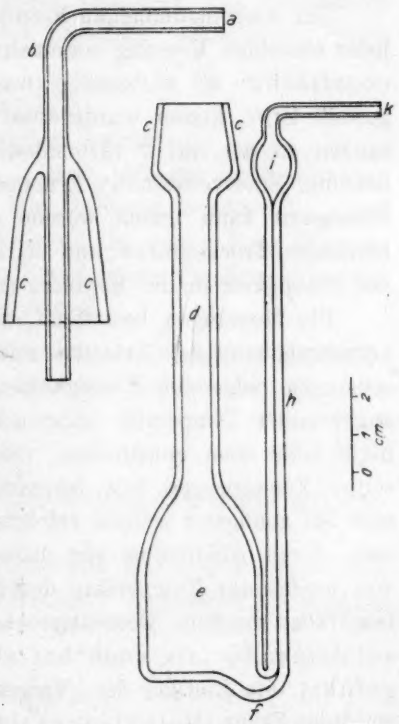


Fig. 1.

Die Messung der Steighöhe — des Unterchieds der Niveaus der

[1]) Siehe ebenda S. 107.

Flüssigkeit in der Kapillare *h* und im Hauptgefäss *e* — geschieht mittels eines Kathetometers, welches noch 0·0025 cm zu schätzen gestattet.

Als Bad diente ein grösseres, mit Wasser oder Vaselinöl gefülltes Becherglas, in welches der Steighöhenapparat fast bis zum Glasschliff *c* hineintaucht. Die Temperatureinstellung wurde auf die Weise erzielt, dass, während ein langsamer Druckluftstrom als Rührwerk die Badflüssigkeit passiert, nach vorheriger Erwärmung, bzw. Abkühlung durch entsprechende Einstellung der Flamme, das Bad ungefähr 20 Minuten lang bei ca. konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Temperaturablesungen sind bis zu 0·1° genau gemacht, und zwar wurde allein die Temperatur des Bads gemessen.

Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, erwies sich eine vor jeder einzelnen Messung vorzunehmende „Erneuerung der Kapillaroberfläche" als notwendig (was schon von frühern Forschern festgestellt ist)[1]). Erzielt wurde diese Erneuerung durch vorsichtiges Aussaugen an der mit *k* verbundenen Trockenröhre zwecks frischer Benetzung. Eine vollständige Erneuerung der in der Kapillare befindlichen Flüssigkeit kann erzielt werden durch Ansaugen an der mit *a* verbundenen Trockenröhre und daran sich schliessendes Hineindrücken der Flüssigkeit in die Kapillare (mit Benetzung natürlich).

Die Messungen betreffend, sei noch der folgende wichtige Punkt hervorgehoben; bei Arbeiten mit umwandlungsfähigen oder zu Zersetzungen neigenden Flüssigkeiten könnte der bei namentlich höchster angewandter Temperatur untersuchte Stoff seinen Eigenschaften nach nicht mehr dem entsprechen, von welchem ausgegangen wurde. Einseitige Zersetzungen, bzw. langsamer verlaufende Umsetzungen müssten sich bei genügend schnell erfolgter Erreichung eines Temperaturintervalls durch Abkühlung von höherer oder entsprechende Erwärmung von niedrigerer Temperatur durch verschiedene Werte der Steighöhe bemerkbar machen. Dementsprechend wurden Messungen sowohl bei aufsteigender als auch bei absteigender Temperatur durchgeführt; ein Einfluss der „Vorgeschichte" des Präparats wurde nur in einzelnen Fällen (Methylencyanid, Zimtsäureäthylester) festgestellt und dann auch genau untersucht. Es sind in allen Fällen in einem kleinen Temperaturintervall mehrere Einzelbestimmungen ausgeführt worden, so dass der für eine Temperatur angegebene Wert der Steighöhe als Mittelwert mehrerer untereinander gut übereinstimmender Werte zu betrachten ist.

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch, 3. Aufl., S. 235, Leipzig 1910.

Die Berechnung der Steighöhenmessungsresultate ist auf Grund der bekannten Gleichung:

$$\gamma = {}^1/_2\, g h_{\text{korr.}}\, r\,(d_{fl} - d_g)$$

ausgeführt, welche vollkommene Benetzung voraussetzt. Hierbei bedeuten:

g die Erdschwerebeschleunigungskonstante, die in Riga gleich 981·66 cm/sec² ist,

$h_{\text{korr.}}$ die „wirkliche Steighöhe" in der Kapillare vom Radius, gleich r,

d_{fl} die Dichte der Flüssigkeit,

d_g die Dichte des Dampfs.

Für die meisten untersuchten Stoffe kann jedoch d_g neben d_{fl} vernachlässigt werden, wenn sie genügend unterhalb des Siedepunkts untersucht werden, wo der Dampfdruck praktisch verschwindet. Dann lautet die Formel:

$$\underline{\gamma = {}^1/_2\, g h_{\text{korr.}}\, r d},$$

worin d einfach die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

Die „wirkliche Steighöhe" $h_{\text{korr.}}$ lässt sich zur beobachteten $h_{\text{exp.}}$ in folgende Beziehung setzen[1]). Die Differenz zwischen $h_{\text{korr.}}$ und $h_{\text{exp.}}$ ist gleich der Steighöhe der Flüssigkeit im weiten Rohr (h'), vermehrt um das Steighöhenäquivalent im Meniskus der Kapillare (h''), also:

$$\underline{h_{\text{korr.}} = h_{\text{exp.}} + h' + h''}.$$

Beim benutzten kleinen Kapillarradius r kann die einfache Laplacesche Formel zur Berechnung von h angewandt werden, wonach:

$$\underline{h'' = \frac{r}{3}},$$

da die Korrekturen nach Poisson[2]) und Volkmann[3]) neben $h_{\text{exp.}}$ verschwinden würden.

h' lässt sich auf Grund einer bereits von Laplace[4]) angestellten Rechnung ermitteln, welche von Desains[5]) experimentell bestätigt worden ist. Hiernach ist:

$$h' = \frac{4\sqrt[4]{2\pi^2}}{(1+\sqrt{2})} \cdot 2^{(\sqrt{2}-2)} \cdot \sqrt[4]{a^2 r'^2}\left(e^{-\sqrt{2}}\right)^{\frac{r'}{\sqrt{a^2}}},$$

abgekürzt:

[1]) Vgl. J. Verschaffelt, Verslagen Akademie Amsterdam 1896 IV, 78.

[2]) Nouv. Théorie de l'action capillaire, S. 110—112, Paris 1831.

[3]) Wied. Ann. 11, 86 (1880).

[4]) Mécanique céleste, t. 4, suppl. aux X livre: suppl. à la théorie de l'action capillaire, S. 59—67, Paris XIII = 1805.

[5]) Ann. Chim. Phys. [3] 51, 417—421 (1857).

$$h' = \frac{1{\cdot}944\sqrt[4]{a^2 r'^2}}{(4{\cdot}113)^{\frac{r'}{\sqrt{a^2}}}},$$

falls vollständige Benetzung stattfindet; a^2 ist die spezifische Kohäsion, das Produkt $r \,.\, h_{\text{korr.}}$ (e ist die Basis der natürlichen Logarithmen).

Durch Hineinsetzung des entsprechenden Werts für r', den Halbmesser des weiten Rohrs, und Variierung der Werte für a^2 in den für die spezifische Kohäsion in Betracht kommenden Grenzen von 0 bis $15 \,.\, 10^{-2}$ qcm lässt sich die Grösse dieser Korrektur feststellen. Bei gewöhnlich für genügend weit zur Vernachlässigung dieser Korrektur gehaltenen Röhren vom Radius gleich 1 cm würde die Korrektur bei gewöhnlicher mittlerer spezifischer Kohäsion von $6 \,.\, 10^{-2}$ qcm gleich 0·003 cm sein, also eine merkbare Grösse erreichen. Bei einem Radius r' gleich 1·515 cm, wie er im von uns benutzten Steighöhenapparat vorhanden war, liegt die Korrektur h' bis zu einer spezifischen Kohäsion gleich $9 \,.\, 10^{-2}$ qcm unterhalb 0·001 cm und für die gewöhnlich vorkommenden a^2 (bis $7{\cdot}5 \,.\, 10^{-2}$ qcm) unter 0·0005 cm, ist also kaum in Betracht zu ziehen (siehe Fig. 2).

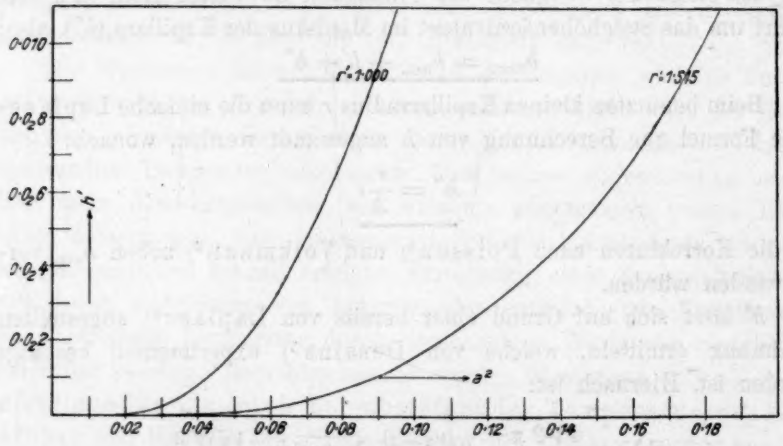


Fig. 2.

Wenn der Kapillarradius r gleich 0·01930 cm zu setzen ist, so beträgt $h'' = {}^1/_3 r = 0{\cdot}0064$ cm; wenn man nun noch die eventuelle Korrektur h' bis 0·0010 cm hinzufügt, so ergibt sich die Gesamtkorrektur zu rund:

0·007 cm

(für eine spezifische Kohäsion bis $9{\cdot}0 \,.\, 10^{-2}$ qcm).

Zur Bestimmung des Kapillarradius der Kapillare, welche durch Verschiebung eines *Hg*-Fadens innerhalb 0·2% als kreizylindrisch befunden war, wurde eine Eichung mit sorgfältig getrocknetem und über metallischem *Na* frationiertem Benzol ausgeführt. Die direkten Messungsresultate sind weiter unten angegeben; aus der graphischen Darstellung sind folgende Werte interpoliert; und mit Hilfe der gleichfalls aus einem Diagramm entnommenen Werte nach Ramsay und Aston[1]) sind die entsprechenden a^2 und hieraus der Kapillarradius $r_{kalkul.}$ berechnet (sie untenstehende Tabelle).

t	a^2 R. u. A.	$h_{korr.}$	$r_{kalkul.}$	r
20·0°	0·06515 qcm	3·374 cm	$0{\cdot}01930_0$ cm	0·01930 cm i. M.
30·0	0·06285 „	3·237 „	$0{\cdot}01929_4$ „	
40·0	0·06050 „	3·134 „	$0{\cdot}01930_4$ „	
50·0	0·05823 „	3·015 „	$0{\cdot}01931_3$ „	

Die Methode des Wägens eines gemessenen Quecksilberfadens ergab für dieselbe Kapillare einen Halbmesser von 0·019 78 cm; jedoch ist obiger, aus der Steighöhe von Benzol gefundene Wert (0·019 30 cm) allen Berechnungen zugrunde gelegt, teils weil dadurch ein besserer Vergleich mit den Werten von Ramsay, sowie der die Ramsayschen Werte zum Eichen benutzenden Forscher ermöglicht wird, teils weil der aus den Werten für Toluol, *m*-Xylol, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff berechnete Radius mit dem obigen übereinstimmt[2]).

In der Wiedergabe der Messungsresultate und der aus diesen berechneten Grössen ist zu bemerken, dass alle dort angegebenen Grössen im C.-G.-S.-System gemessen sind: also die Steighöhe h in cm, a^2 in qcm (nicht wie gewöhnlich in qmm), γ in dyn/cm, E_0 in Erg; t bedeutet den Temperaturgrad nach Celsius; T absolute Temperatur.

Die Brauchbarkeit unserer Versuchsanordnung ist an folgenden sechs Flüssigkeiten geprüft, die alle nach entsprechendem Trocknen sorgfältig fraktioniert destilliert sind; bis auf *m*-Xylol haben Renard und Guye[3]) bei ihnen genügende Übereinstimmung zwischen ihren eigenen Werten (unter Luftzutritt) und denjenigen früherer Forscher (im Vakuum) gefunden. Wie zu ersehen ist, stimmen unsere Werte noch bedeutend besser als die von Renard und Guye mit den frühern, speziell denen von Ramsay und Aston, überein. Die für d angegebenen Werte sind die auf Grund der erwähnten Quellen für die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 91 (1894).

[2]) Die Werte für r von andern Kapillaren des Steighöhenapparats sind nach derselben Methode mit Benzol bestimmt.

[3]) Loc. cit. S. 106.

Dichten der entsprechenden Flüssigkeit berechneten. Es wäre wohl eigentlich richtiger für diese so nahe bei ihrer Siedetemperatur untersuchten Stoffe, die entsprechenden Werte der Dichte der Dampfphase in Abzug zu bringen; doch ist hierauf verzichtet worden, da diese Korrektur praktisch nicht von grosser Bedeutung ist.

Anlässlich der in den nachstehenden Tabellen vorkommenden Abkürzungen sei daran erinnert, dass die Bezeichnungen den im Eingang zitierten Abhandlungen sich anschliessen; es bedeuten z. B.:

T_a Siedepunkt in absoluter Zählung, bzw.

T_{kp} Schmelzpunkt in absoluter Zählung,

$v \,.\, M = V_m$ Molekularvolumen $= \frac{M}{d}$, wenn M das Molekulargewicht und $v = \frac{1}{d}$ das spezifische Volumen ist,

Ep Siedepunkt, Kp — Schmelztemperatur (in Cels.-Graden),

η_t innere Reibung bei der Temperatur t.

Die andern Bezeichnungen sind aus der Einleitung verständlich.

1. Benzol, C_6H_6. $M = 78{\cdot}05$.

Präparat Kahlbaum; $Ep_{761.1} = 80{\cdot}45$; Dichten nach Kopp[1]).

Kapillare Grössen bereits gemessen von Ramsay und Shields[2]), Ramsay und Aston[3]), Renard und Guye[4]).

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
20·5	3·360	3·367	0·06498	0·8773	27·98	557·64	
32·5	3·220	3·227	0·06228	0·8645	26·43	531·85	2·19
41·5	3·110	3·117	0·06016	0·8547	25·24	511·76	2·20
54·8	2·950	2·957	0·05707	0·8387	23·49	482·44	

Wenn man die Werte untereinander vergleicht, die die oben zitierten Forscher für die spezifische Kohäsion von Benzol erhalten haben, so fällt bei angenäherter Übereinstimmung der einzelnen Werte namentlich die Diskrepanz im Verlauf der die spezifische Kohäsion als Funktion der Temperatur darstellenden Kurve auf, zwischen Ramsay und seinen Mitarbeitern einerseits und Renard und Guye anderseits. Der von Ramsay für den Temperaturkoeffizienten in beiden Arbeiten angegebene Wert ist derselbe, allein der absolute Wert der spezifischen

[1]) Lieb. Ann. **64, 215** (1848).

[2]) Loc. cit. S. 456.

[3]) Loc. cit.

[4]) Loc. cit. S. 92.

Kohäsion ist im ersten Falle um 0·6 % grösser, als im zweiten. Die von Renard und Guye angegebenen Werte sind wenig ausgeglichen; der für 11·4° angegebene liegt abseits (um 1·2 % niedriger als der von Ramsay und Aston); die zwei nächsten stimmen mit den Ramsay- und Astonschen Werten überein; die zwei letzten dagegen mit den Ramsay- und Shieldsschen. Unsere Werte stimmen auch in ihrem Temperaturgang mit denen von Ramsay und Aston überein.

2. Toluol, $C_6H_5CH_3$. $M = 92{\cdot}06$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{774{\cdot}4} = 111{\cdot}4°$; Dichten nach Naccari und Pagliani[1]).
Kapillare Grössen bereits bestimmt von Ramsay und Aston[2]), sowie von Renard und Guye[3]).

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
21·2	3·345	3·352	0·06469	0·8627	27·39	616·31	
27·1	3·285	3·292	0·06354	0·8571	26·73	603·98	2·13
65·3	2·8825	$2{\cdot}889_5$	0·05577	0·8206	22·46	522·49	
77·8	2·750	2·757	0·05321	0·8084	21·11	496·06	2·11
$92{\cdot}4_5$	2·595	2·602	0·05022	0·7939	19·57	465·35	2·10
104·0	2·470	2·477	0·04781	0·7823	18·36	440·83	2·11

Die von den beiden oben zitierten Forscherpaaren angegebenen Werte stimmen untereinander nicht vollständig überein; bei der graphischen Darstellung der spezifischen Kohäsion als Temperaturfunktion erhält man zwei Geraden, die sich bei ungefähr 80° schneiden; bei 20° ist der Wert von Ramsay und Aston um 1·2 % grösser, als der von Renard und Guye. Die von uns erhaltenen Werte liegen zwischen den von diesen Herren erhaltenen, nähern sich jedoch den Werten von Ramsay und Aston; bei 20° übersteigt unser Wert den von Renard und Guye um 0·7 %.

3. *m*-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$. $M = 106{\cdot}08$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{762{\cdot}6} = 140°$; Dichten nach Pinette[4]).
Kapillare Grössen bereits bestimmt von Renard und Guye[5])[6]).

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
18·4	3·420	3·427	0·06614	0·8656	28·10	693·31	
24·9	$3{\cdot}357_5$	$3{\cdot}364_5$	0·06494	0·8601	27·41	679·24	
44·7	3·165	3·172	0·06122	0·8432	25·34	636·14	2·21
59·3	3·020	3·027	0·05842	0·8304	23·81	603·97	2·20

[1]) Beibl. **6**, 88 (1882). [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit. p. 92.
[4]) Lieb. Ann. **243**, 50 (1888).
[5]) Loc. cit. S. 86. [6]) Loc. cit. S. 92.

Die Renard- und Guyeschen Werte für die spezifische Kohäsion stellen zwei voneinander abweichende Reihen dar, die den gleichen Temperaturkoeffizienten haben, von denen aber die erste Reihe[1]), dem absoluten Betrage nach, von der zweiten[2]) um 1·8 % übertroffen wird. Unsere Werte stimmen sehr gut mit dem ausgeglichenen Verlauf dieser zweiten Reihe überein.

4. Chlorbenzol, C_6H_5Cl. $M = 112{\cdot}50$.

Präparat Kahlbaum; $Ep_{760.6} = 131{\cdot}4°$; Dichten nach Perkin[3]).

Kapillare Grössen bereits bestimmt von Ramsay und Shields[4]), Ramsay und Aston[5]), Renard und Guye[6]).

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
18·7	$3{\cdot}087_5$	$3{\cdot}094_5$	0·05972	1·1075	32·47	706·80	
24·1	3·040	3·047	0·05880	1·1018	31·80	694·74	2·19
41·0	2·895	2·902	0·05601	1·0837	29·79	658·05	2·23
52·2	2·795	2·802	0·05408	1·0713	28·44	631·93	2·20
62·1	2·710	2·717	0·05244	1·0604	27·29	611·64	

Die Renard- und Guyeschen Werte der spezifischen Kohäsion zeigen einen andern Verlauf, als die von Ramsay und Aston; bei 10° unterscheidet sich der Renard- und Guyesche Wert von dem von Ramsay und Aston um 0·3 %, weicht immer mehr ab, bis der Unterschied bei 40° 1 % erreicht, um sich dann immer mehr dem Ramsay- und Astonschen Werte zu nähern und ihn bei 95° zu erreichen. Unsere Werte verlaufen parallel denen von Ramsay und Aston, sind bloss um 0·15 % geringer.

5. Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. $M = 153{\cdot}84$.

Präparat Kahlbaum; $Ep_{.754.9} = 76{\cdot}6°$.

$$\left.\begin{aligned} d_4^0 &= 1{\cdot}63195 \\ V_t &= 1 + 0{\cdot}0_3126719\,t + 0{\cdot}0_6 67109\,t^2 + 0{\cdot}0_7 13478\,t^3 \end{aligned}\right\} \text{ nach Thorpe[7]).}$$

Kapillare Grössen bereits bestimmt von Ramsay und Shields[8]), Ramsay und Aston[9]), Renard und Guye[10]).

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
$21{\cdot}0_7$	1·710	1·717	0·03314	1·5891	25·85	544·91	
33·0	$1{\cdot}637_5$	$1{\cdot}644_5$	0·03174	1·5657	24·39	519·36	2·14
45·9	$1{\cdot}562_5$	$1{\cdot}569_5$	0·03029	1·5382	22·87	493·14	2·03

[1]) Loc. cit. S. 86. [2]) Loc. cit. S. 92.
[3]) J. Chem. Soc. **69**, 1202 (1896).
[4]) Loc. cit. S. 456. [5]) Loc cit. [6]) Loc. cit. S. 94.
[7]) J. Chem. Soc. **37**, 199 (1880).
[8]) Loc. cit. S. 455. [9]) Loc. cit. [10]) Loc. cit. S. 106.

Die Messungen der Steighöhen wurden am zweiten Tage nach der Destillation ausgeführt; bei der Wiederholung am dritten und vierten Tage werden untereinander identische, aber gegen die in der Tabelle angeführten, um 1 % grössere Werte erhalten.

Die Ramsay- und Shieldsschen Werte der spezifischen Kohäsion verlaufen in ihrer Temperaturenfunktion parallel den von Ramsay und Aston, sind jedoch um 1·3 % kleiner. Falls der abseits liegende Wert für 11·8° nicht berücksichtigt wird, weisen die Renard- und Guyeschen Werte einen andern Verlauf auf: bei 25° überschreiten sie den Ramsay- und Astonschen um 0·5 %, um sich dann immer mehr und mehr diesen zu nähern und bei 75° zu erreichen. Unsere Werte fallen fast genau mit denen von Ramsay und Aston zusammen.

6. Anisol, C_7H_8O. $M = 108·06$.

Präparat Kahlbaum, $Ep_{760} = 135·0°$ (Beilstein); Dichten nach Pinette[1]). Kapillare Grössen bereits bestimmt von Renard und Guye[2]), sowie Guye und Baud[3]).

$r = 0·01930$.

t_0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
18·4	3·660	3·667	0·07077	0·9952	34·57	786·85	
22·4	3·615	3·622	0·06990	0·9917	34·03	776·27	2·33
37·2	$3·467_5$	$3·474_5$	0·06706	0·9781	32·19	741·24	
42·5	$3·417_5$	$3·424_5$	0·06609	0·9732	31·57	729·33	2·34
64·4	3·200	3·207	0·06190	0·9519	28·92	678·02	

Wenn man von dem von Renard und Guye für 11·1° angegebenen Werte der spezifischen Kohäsion absieht, ist der Temperaturkoeffizient bei Renard und Guye, Guye und Baud und uns der gleiche; nur ist bei uns, absolut genommen, die spezifische Kohäsion um 0·6 % grösser.

Die unten für Benzophenon mitgeteilten Daten zeigen an einem 7. Beispiel die Brauchbarkeit unserer Versuchsanordnung. Der einzige in Betracht kommende Wert von Dutoit und Friderich schliesst sich sehr gut an unsere an, trotzdem er im Vakuum erhalten ist. Nur kann aus unsern Werten auf einen andern Verlauf bei linearer Extrapolation geschlossen werden; unter dieser Voraussetzung sind auch die Werte für den normalen Siedepunkt berechnet worden. Um jedoch zu dem Dutoit-Friderichschen Wert für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2·63$ zu gelangen, müsste

[1]) Loc. cit. S. 34.
[2]) Loc. cit. S. 95.
[3]) Arch. Sc. Phys. Genève **11**, 457 (1901).

man unter Benutzung unserer Werte eine Abnahme des Temperaturkoeffizienten zwischen 70 und 100° annehmen.

7. Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$. $M = 182{\cdot}08$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{10} = 176 \div 177°$. $Ep._{760} = 306°$ (Crafts); $Kp. = 48°$ (Linnemann); $= 46°$ (Bolle und Guye).

Die Oberflächenenergie bereits bestimmt von Dutoit und Friderich[1]); Dichten nach denselben.

$r = 0{\cdot}01255$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
19·0	6·455	6·460	0·08107	1·1103	44·18	1323·7	
							2·81
46·9	6.115	6·120	0·07680	1·0872	40·98	1245·2	
							2·83
59·8	5·955	5·960	0·07480	1·0778	39·57	1192·4	
72·4	5·795	5·800	0·07279	1·0678	38·15	1173·1	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000155; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0282; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 13{\cdot}9.$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}113; \quad \left(\gamma - \frac{d\gamma}{dt}T\right) = 77{\cdot}01.$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 579°$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}03656; \; Ma^2 = 6{\cdot}659; \; V_m \cdot \gamma = 3269; \; E_0 = 514{\cdot}3.$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0115; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}64; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}888.$$

Beim normalen Schmelzpunkt $T_{Kp} = 319{\cdot}9°$ sind:

$Ma^2 = 13{\cdot}98$; $V_m \cdot \gamma = 6864$; die übrigen Werte siehe oben unter $t = 46{\cdot}9$.

$$\frac{Ma^2}{T_{Kp}} = 0{\cdot}0437; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_{Kp}} = 21{\cdot}5; \quad \frac{E_0}{T_{Kp}} = 3{\cdot}94.$$

II. Die Ergebnisse der Messungen.

Unten sind die Ergebnisse der Bestimmung der Steighöhen bei mehrern Temperaturen für 31 noch nicht untersuchte Flüssigkeiten mitgeteilt, von ihnen sind 26 Ester von Sauerstoffsäuren. Desgleichen sind die hieraus, sowie aus den entsprechend berechneten Dichten d gefundenen Werte der spezifischen Kohäsion a^2, der Oberflächenspannung γ und der freien molaren Oberflächenenergie E_0 angeführt. Die für die verschiedenen Temperaturkoeffizienten mitgeteilten Werte sind die absoluten, d. h. es ist das Zeichen minus fortgelassen. Falls die normale Siedetemperatur bekannt ist, so wurden die verschiedenen kapillaren Grössen und die durch ihre kolligativen Eigenschaften wich-

[1]) Arch. Sc. Phys., Genève **9**, 19 (1900).

tigen Temperaturquotienten durch Extrapolation berechnet. — Allererst seien die Daten für die nicht-esterartigen Flüssigkeiten mitgeteilt.

Während die anfangs behandelten Stoffe, je ein Phosphin, Stibin und Thiophenol, die Rolle der Elemente *P*, *Sb* und *S* illustrieren, folgen dann die associierende Radikale *CN*, bzw. *OH* enthaltenden Flüssigkeiten: Methylencyanid, Monochlorhydrin, Monoacetin, Äthyllaktat und Äthylcyanacetat. An die zwei Diäthylsulfite schliesst sich eine Gruppe von Estern, die einerseits die Wirkung verschiedener Alkylreste, anderseits die der Dehydrogenierung auf die wesentlichen kapillaren Grössen zum Ausdruck bringen. (Hydrozimtsäure-, Zimtsäure- und Phenolpropiolsäureester.) Nun folgt eine Serie von verschiedenen (auch von substituierten) Maleinsäure- und Fumarsäureestern, die auch die Rolle der Stereoisomerie illustrieren. Den Schluss bilden je ein Malon- und Bernsteinsäure-, sowie zwei Phtalsäureester.

8. Triphenylstibin, $C_{18}H_{15}Sb$. $M = 351{\cdot}3$.

Präparat Kahlbaum, bei 1 mm *Hg* destilliert, *Ep.* über 220°.

$Kp = 50{\cdot}0°$; $= 48{\cdot}0°$ (nach Beilstein).

$$d^{25{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}4343, \quad d^{50{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}4075,$$

$$d^{70{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}3891, \quad d^{100{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}3597,$$

Innere Reibung: $\underline{\eta^{70{\cdot}0}_{\text{abs.}}} = 0{\cdot}00406 \cdot \frac{641 \,.\, 1{\cdot}3891}{39{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}9778} = 0{\cdot}0406 \,.\, 23{\cdot}0 = \underline{0{\cdot}0934}$.

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
35·1	$3{\cdot}087_5$	$3{\cdot}094_5$	0·05972	1·4200	41·63	1640·4	
							2·87
47·0	3·030	3·037	0·05861	1·4105	40·58	1606·3	
							2·98
63·1	2·950	2·957	0·05707	1·3952	39·08	1558·3	
							3·48
77·3	2·865	2·872	0·05543	1·3820	37·60	1508·8	
							3·56
91·2	2·780	2·787	0·05370	1·3683	36·12	1459·3	
							3·45
103·0	2·710	2·717	0·05245	1·3568	34·92	1418·6	

$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0000946$ (bei 49·1°); $= 0{\cdot}000120$ (bei 77·1°);

$\frac{M a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0332$ (bei 49·1°); $= 0{\cdot}0421$ (bei 77·1°);

$\frac{V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 16{\cdot}5$ (bei 49·1°); $= 21{\cdot}0$ (bei 77·1°);

$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0910$ (bei 49·1°); $= 0{\cdot}105$ (bei 77·1°); $= 0{\cdot}102$ (bei 97·1°);

$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 69{\cdot}68$ (bei 47·0°); $= 74{\cdot}51$ (bei 77·3°).

Beim normalen Schmelzpunkt $T_{kp} = 323{\cdot}0^0$ sind (berechnet):

$a^2 = 0{\cdot}05833$; $Ma^2 = 20{\cdot}49$; $V_m \cdot \gamma = 10060$; $E_0 = 1597$.

$$\frac{Ma^2}{T_{kp}} = 0{\cdot}0634; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_{kp}} = 31{\cdot}1; \quad \frac{E_0}{T_{kp}} = 4{\cdot}95.$$

9. Triphenylphosphin, $C_{18}H_{15}P$. $M = 262{\cdot}1$.

Präparat Kahlbaum; $Ep_1 = 188^0$.

$Kp = 80{\cdot}0^0$; $= 79{\cdot}0^0$ (Beilstein).

$d^{50\,0}_{4\text{ vak.}} = 1{\cdot}0950$, $d^{80{\cdot}0}_{4\text{ vak.}} = 1{\cdot}0749$, $d^{100\,0}_{4\text{ vak.}} = 1{\cdot}0614$.

Innere Reibung: $\eta^{100{\cdot}0}_{\text{abs.}} = 0{\cdot}00283 \cdot \frac{445 \,.\, 1{\cdot}0614}{30{\cdot}2 \,.\, 0{\cdot}9584} = 0{\cdot}00283 \,.\, 16{\cdot}3 = \underline{0{\cdot}0462}$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
33·0	4·005	4·012	0·07743				
45·7	3·905	3·912	0·07550	1·0979	40·69	1567·7	3·40
58·0	3·815	3·822	0·07377	1·0896	39·45	1525·9	2·90
68·8	3·745	3·752	0·07241	1·0824	38·47	1494·6	3·21
77·7	3·680	3·687	0·07116	1·0765	37·60	1466·0	3·35
95·9	3·540	3·547	0·06846	1·0642	35·76	1405·0	3·03
107·1	3·455	3·462	0·06682	1·0566	34·65	1368·0	

$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000146$ (bei $45{\cdot}5^0$); $= 0{\cdot}000132$ (bei $67{\cdot}8^0$);
$= 0{\cdot}000148$ (bei $92{\cdot}4^0$);

$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0384$ (bei $45{\cdot}5^0$); $= 0{\cdot}0347$ (bei $67{\cdot}8^0$);
$= 0{\cdot}0387$ (bei $92{\cdot}4^0$);

$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 19{\cdot}1$ (bei $45{\cdot}5^0$); $= 17{\cdot}3$ (bei $67{\cdot}8^0$);
$= 19{\cdot}3$ (bei $92{\cdot}4^0$);

$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}101$ (bei $51{\cdot}85^0$); $= 0{\cdot}0939$ (bei $67{\cdot}85^0$);
$= 0{\cdot}100$ (bei $92{\cdot}4^0$);

$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 70{\cdot}57$ (bei $68{\cdot}8^0$); $= 72{\cdot}77$ (bei $95{\cdot}9^0$).

Beim normalen Schmelzpunkt $T_{kp} = 353{\cdot}0^0$ sind (berechnet):

$a^2 = 0{\cdot}07077$; $Ma^2 = 18{\cdot}55$; $V_m \cdot \gamma = 9105$; $E_0 = 1458$.

$$\frac{Ma^2}{T_{kp}} = 0{\cdot}0526; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_{kp}} = 25{\cdot}8; \quad \frac{E_0}{T_{kp}} = 4{\cdot}13.$$

Triphenylphosphin und -stibin sind leicht oxydable Stoffe; ob diese Gefahr bei unserer Arbeitsmethode (dank dem Luftsauerstoff) voll-

ständig vermieden werden konnte, sei dahingestellt. Vielleicht sind hierauf die Unregelmässigkeiten im Temperaturverlauf zurückzuführen.

Diese beiden Flüssigkeiten sind durch übergrosse Temperaturkoeffizienten der molaren Kohäsion und der freien molaren Oberflächenenergie ausgezeichnet. Augenscheinlich wird diese Erscheinung, wenigstens zum Teil, durch die drei Phenylreste, also kohlenstoffreiche, ringförmige Radikale bedingt[1]).

Diese hohen Temperaturkoeffizienten werden durch die von Turner und Merry[2]) untersuchten benzylsubstituierten Amine bestätigt. Man kann hier sehr schön den Anstieg der Temperaturkoeffizienten bei fortlaufender Substitution eines H durch $C_6H_5 . CH_2$ sehen.

Dibenzylamin.	Tribenzylamin.
$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0308 \ (30 \div 60^0)$,	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0439 \ (105 \div 135^0)$,
$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}86 \ (30 \div 60^0)$,	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 3{\cdot}55 \ (105 \div 135^0)$.

Die Einführung eines Phenylrestes wirkt weniger erhöhend, als die des grössern Benzylrestes.

Diphenylamin.

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0261 \ (75 \div 105^0),$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}55^3) \ (75 \div 105^0).$$

Augenscheinlich wirkt der Ersatz von N durch P, bzw. Sb seinerseits auch steigernd auf die Grösse der Temperaturkoeffizienten. (Vgl. auch weiter unten den Einfluss der Einführung von S an Stelle von O im Hydroxyl.)

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 557 (1910).

[2]) Trans. Chem. Soc. **97**, 2074 (1910).

[3]) Während Turner u. Merry, ebenso wie wir, an der Luft gearbeitet, haben Dutoit u. Friderich (loc. cit. S. 119) im Vakuum:

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}57 \ (17{\cdot}2 \div 180{\cdot}7^0)$$

gefunden. Frl. Przyluska hat dagegen im Vakuum bei ihrem reinsten Präparat:

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}31 \ (76{\cdot}7 \div 153{\cdot}5^0)$$

gemessen [Journ. Chim. Phys. **7**, 524 (1909)].

10. Thiophenol, C_6H_6S. $M = 110{\cdot}12$.

Präparat Kahlbaum; fraktioniert bei 58° unter vermindertem Druck.

$Ep_{760} = 169{\cdot}5°$ (Beilstein).

$d_{4\ \text{vak.}}^{25{\cdot}0} = 1{\cdot}0728$; $d_{4\ \text{vak.}}^{50{\cdot}0} = 1{\cdot}0491$; $d_{4\ \text{vak.}}^{75{\cdot}0} = 1{\cdot}0254$.

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
16·9	3·820	3·827	0·07386	1·0810	39·19	855·44	2·29
23·5	3·760	3·767	0·07270	1·0744	38·34	840·30	2·26
35·0	$3{\cdot}657_5$	$3{\cdot}664_5$	0·07072	1·0628	36·89	814·33	2·22
58·0	3·450	3·457	0·06672	1·0414	34·10	763·19	2·08
76·4	3·295	3·302	0·06373	1·0238	32·02	724·85	2·02
93·5	$3{\cdot}147_5$	$3{\cdot}154_5$	0·06088	1·0145	30·32	690·38	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000177 \text{ (bei } 26{\cdot}0°); \quad = 0{\cdot}000164 \text{ (bei } 71{\cdot}0°);$$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0196 \text{ (bei } 26{\cdot}0°); \quad = 0{\cdot}0181 \text{ (bei } 71{\cdot}0°);$$

$$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 9{\cdot}58 \text{ (bei } 26{\cdot}0°); \quad = 8{\cdot}89 \text{ (bei } 71{\cdot}0°);$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}124 \text{ (bei } 23{\cdot}5°); \quad = 0{\cdot}167 \text{ (bei } 76{\cdot}4°);$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 70{\cdot}06 \text{ (bei } 23{\cdot}5°); \quad = 69{\cdot}30 \text{ (bei } 76{\cdot}4°);$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}26 - (t - 30°) \cdot 0{\cdot}00257.$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 442{\cdot}5$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}04938; \quad Ma^2 = 5{\cdot}437; \quad V_m \cdot \gamma = 2668; \quad E_0 = 545{\cdot}2.$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0123; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 6{\cdot}03; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 1{\cdot}23.$$

Der associationsvermindernde Einfluss des Schwefelatoms beim Ersatz des Sauerstoffs im Hydroxyl fällt stark auf, wenn man Phenol zum Vergleich heranzieht. Für den geringern Associationsgrad des Thiophenols im Gegensatz zum Phenol spricht schon der um 12° niedrigere Siedepunkt des erstern. Bei Verwendung der Bestimmungen von Bolle und Guye[1]) kann kein grösserer Unterschied zwischen den absoluten Werten für γ innerhalb 50 und 100° konstatiert werden. Dafür sprechen aber die Temperaturkoeffizienten von Phenol für dessen Association:

[1]) Journ. Chim. Phys. **3**, 39 (1905).

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0135\ (54{\cdot}8 \div 108{\cdot}2^0); \quad = 0{\cdot}0148\ (108{\cdot}2 \div 150{\cdot}0^0),$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1{\cdot}73\ (54{\cdot}8 \div 108{\cdot}2^0); \quad = 1{\cdot}70\ (108{\cdot}2 \div 150{\cdot}0^0).$$

Das analoge Bild haben wir, falls man Äthylalkohol mit Äthylmerkaptan vergleicht.

$C_2H_5(OH)$[1]: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}00793\ (20 \div 40^0)$,

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1{\cdot}08\ (16 \div 46^0).$$

$C_2H_5(SH)$[2]: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0161\ (2 \div 16{\cdot}7^0)$,

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}06\ (2 \div 16{\cdot}7^0).$$

11. Methylencyanid, $CH_2(CN)_2$. $M = 66{\cdot}0$.

Methylencyanid von Kahlbaum wurde erst im luftverdünnten Raume einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die nahezu farblose Mittelfraktion färbte sich beim längern Stehen an einem mässig warmen Orte schwach rötlich und sublimierte. Dies etwa fünf Jahre alte Präparat wurde nun mit reinem Äthyläther extrahiert (um das rötliche Produkt abzutrennen); die ätherische Lösung, mit etwas Benzol versetzt, gab beim fraktionierten Kristallisieren nahezu farblose Kristalle. Im Laufe der Zeit bildete sich der gefärbte Stoff im diffusen Licht aufs neue. Durch vielfaches fraktioniertes Schmelzen und Erstarrenlassen kann man die Kristallmasse von dem bräunlichroten (Kondensations-?) Produkt reinigen; die Bildungsgeschwindigkeit derselben ist bei 110° recht gross, seine Löslichkeit jedoch gering, da es sich beim Stehenlassen der Schmelze als schwärzlicher Staub abscheidet.

Dichte: $d^{32{\cdot}7}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}0506$, $d^{50{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}0338$,

$d^{70{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}0149$, $d^{107{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 0{\cdot}9794$.

Innere Reibung: $\eta^{32{\cdot}68}_{\text{abs.}} = 0{\cdot}0285$,

$\eta^{50{\cdot}00}_{\text{abs.}} = 0{\cdot}0215$,

Andauerndes Erwärmen auf 70° bewirkt eine Dichteänderung von nur 0·02 %. Das andauernde Erwärmen auf 100° und sehr langsames

[1]) W. Ramsay u. S. Shields, loc. cit. S. 467.
[2]) W. Ramsay u. S. Shields, loc. cit. S. 465.

Abkühlen auf 50° führt zu einem η-Wert, der um ca. 0·5 % kleiner ist als der durch Erwärmen vom Schmelzpunkt auf 50° erhaltene (obige) Wert.

Kapillare Grössen.

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
36·1	4·820	4·828	0·09318	1·0473	47·90	758·81	
55·4	4·715	4·722	0·09113	1·0286	46·01	737·71	1·10
80·9	4·540	4·547	0·08775	1·0045	43·27	704·76	1·29
102·0	4·275	4·282	0·08264	0·9842	39·91	659·20	(2·16)
110·9	4·160	4·167	0·08042	0·9756	38·51	637·61	(2·20)

Methylencyanid erscheint hiernach bei Temperaturen zwischen 36 und 80° als eine stark associierte Flüssigkeit, die jedoch bei weiterm Erhitzen schnell den normalen Temperaturkoeffizienten erlangt. Nachstehend geben wir die Werte für den Associationsgrad x nach Ramsay und Shields und die entsprechende Molekulargrösse $x.M$, wo $M = 66$ beträgt.

$t°$	$K = \frac{\Delta E_0}{\Delta t}$	x	$x.M$
36·1 ÷ 55·4	1·10	2·68	176·7
55·4 ÷ 80·9	1·29	2·10	138·3
80·9 ÷ 102·0	2·16	0·97	64
102·0 ÷ 110·9	2·20	0·95	62

Für den Schmelzpunkt gleich 32·1° ergibt sich die spezifische Kohäsion zu 0·093 62 qcm und

$$\frac{Ma^2}{T_{kp}} = 0{\cdot}0203;$$

dies würde nach Walden[1]) einem Associationsgrade $x = \frac{3{\cdot}65}{2{\cdot}03} = 1{\cdot}8$ entsprechen, also bedeutend weniger als nach Ramsay und Shields.

Die Molargewichtsbestimmung in Chloroform (als einem schwach dissociierenden Lösungsmittel) ergab einen normalen Wert für M:

Siedekonstante $k = 36$.

				$M_{exp.}$
34·84 g	0·1604 g	0·460	0·240°	69
	0·3972	1·140	0·603	68
	0·5254	1·508	0·798	68
	0·8070	2·318	1·246	67

Die für die spezifische Kohäsion erhaltenen Werte erwiesen sich als von der „Geschichte" des Stoffs, sowie der Zeit abhängig;

[1]) Z. f. Elektrochem. **14**, 713 (1908).

augenscheinlich hängt diese Erscheinung mit der oben erwähnten Bildung des bräunlichroten Produkts zusammen. In der obigen Tabelle sind allein die sofort nach der Reinigung des Stoffs erhaltenen, absolut höchsten Werte der Steighöhen in Rechnung gesetzt.

Nachstehend sind alle erhaltenen Werte angeführt, wobei die „Bemerkungen" die nötige Aufklärung über die nähern Verhältnisse geben[1]). (Vgl. auch das beigegebene Diagramm, Fig. 3.)

Methylencyanid.

$r = 0{\cdot}01930$.

Nr.	$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	Bemerkungen
1	36·1	4·820	4·828	0·09318	kurze Zeit nach dem Schmelzen
2	55·4	4·715	4·722	0·09113	28 Min. nach 1; nach schnellem Erwärmen bei ungefähr konstanter Temperatur gehalten
3	80·9	4·540	4·547	0·08775	65 Min. nach 2; langsam erwärmt
4	81·7	4·200	4·207	0·08119	25 Min. nach 3; bei ungefähr konstanter Temperatur gehalten
5	98·7	4·240	4·247	0·08197	62 Min. nach 4; sehr langsam erwärmt
6	102·0	4·275	4·282	0·08264	120 Min. nach 5; bei fast konst. Temp. gehalten
7	32·5	$4{\cdot}807_5$	$4{\cdot}815_5$	0·09294	innerhalb 10 Min. nach 6 abgekühlt; dann nach weitern 8, bzw. 23 Min. beobachtet: derselbe Wert
8	65·0	4·615	4·622	0·08920	über Nacht erstarrt; nach dem Schmelzen erwärmt, dann ca. 15 Min. bei ungefähr konstanter Temperatur gehalten
9	108·0	4·200	4·207	0·08119	70 Min. nach 8; sehr schnell erwärmt
10	102·0	4·275	4·282	0·08264	48 Min. nach 9; sehr langsam abgekühlt
11	86·0	4·400	4·407	0·08505	64 Min. nach 10; langsam abgekühlt
12	76·5	$4{\cdot}452_5$	$4{\cdot}459_5$	0·08607	102 Min. nach 11; sehr langsam abgekühlt
13	48·5	4·505	4·512	0·08708	68 Min. nach 12; schnell abgekühlt
14	39·3	4·510	4·517	0·08718	76 Min. nach 13; langsam abgekühlt
15	26·7	4·630	4·637	0·08949	73 Min. nach 14; langsam abgekühlt 2 Min. nach 15 erstarrte die Flüssigkeit
16	37·3	4·620	4·627	0·08930	1 Min. und 5 Min. nach dem Schmelzen: derselbe Wert erhalten
17	39·6	4·455	4·462	0·08612	64 Min. nach 16; bei ungefähr konstanter Temperatur gehalten
18	40·1	4·400	4·407	0·08505	16 Min. nach 17; bei ungefähr konstanter Temperatur gehalten
19	59·9	4·270	4·277	0·08260	78 Min. nach 18; schnell erwärmt
20	64·1	4·180	4·187	0·08081	62 Min. nach 19; sehr langsam erwärmt
21	78·4	4·140	4·147	0·08004	48 Min. nach 20; schnell erwärmt
22	105·0	4·040	4·047	0·07811	98 Min. nach 21; langsam erwärmt
23	106·5	4·100	4·107	0·07926	19 Min. nach 22; bei ungefähr konstanter Temperatur gehalten
24	110·9	4·160	4·167	0·08042	62 Min. nach 23; sehr langsam erwärmt, über Nacht langsam abgekühlt und erstarrt
25	33·7	4·625	4·632	0·08940	2 Min. nach dem Schmelzen
26	50·2	4·290	4·297	0·08293	40 Min. nach 25; schnell erwärmt

[1]) Der Einfluss der „Verhältnisse" auf die Oberflächenspannung ist bereits

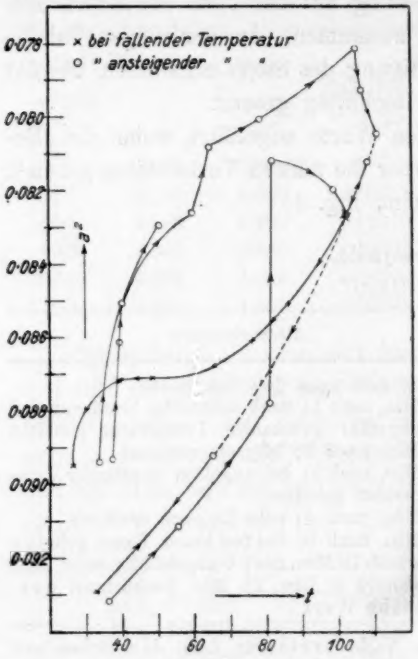


Fig. 3.

Es sei darauf hingewiesen, dass Äthylencyanid, das höhere Homologe von Methylencyanid, eine sehr stark associierte Flüssigkeit ist[1]). Sein Associationsfaktor x beträgt (nach Ramsay-Shields berechnet):

$$x = 7{\cdot}27\,(80{\cdot}1 \div 99{\cdot}5^0)$$
$$x = 6{\cdot}63\,(99{\cdot}5 \div 118{\cdot}2^0).$$

Für Methylencyanid wäre nach einem Analogieschluss als für das nächste niedere Homologe eine noch stärkere Association zu erwarten. Hierfür könnte der hohe absolute Wert der Oberflächenspannung sprechen, der bei gleicher Temperatur bei Methylencyanid bedeutend grösser ist als bei Äthylencyanid.

Methylencyanid

$t = 80{\cdot}9$	$\gamma = 43{\cdot}27$
$t = 102{\cdot}0$	$\gamma = 39{\cdot}91$

Äthylencyanid

$t = 80{\cdot}1$	$\gamma = 34{\cdot}32$
$t = 99{\cdot}5$	$\gamma = 32{\cdot}71$

Im Widerspruch zu diesen Erwartungen sind oben aus den für das möglichst reine Präparat erhaltenen Werten bedeutend kleinere Associationsgrade berechnet worden. Dafür ist bei Methylencyanid im Gegensatz zu Äthylencyanid die Eigenschaft der Bildung eines gefärbten Polymeren vorhanden. Wahrscheinlich ist bereits hierdurch das Bild bei Methylencyanid etwas verwischt, und die Feststellung des Associationsgrads mindestens erschwert. Diese Eigentümlichkeiten von Methylencyanid sind beim nächsten niedern Homologen, nämlich Dicyan, noch stärker ausgeprägt. Dieser Stoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ($Ep. = -20{\cdot}7^0$); auch ist von ihm ein dunkelbraun gefärbtes Polymerisationsprodukt, Paracyan, bekannt. (Vielleicht ist hier der Unterschied der Associationsgrade bereits so gross, dass das Polymere sich

am Schwefel beobachtet worden; vgl. H. Zickendraht, Ann. d. Phys. [4] 21, 147 (1906).

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 573 (1910).

nicht mehr im normalen Anteil löst.) Äthylencyanid ist ein sehr starkes Lösungs- und Ionisierungsmittel[1]), flüssiges Cyan dagegen ein schlechtes[2]).

Denselben Gang zeigt auch der Vergleich der Dielektrizitätskonstanten dieser Flüssigkeiten:

$NC.CN$, Dielektrizitätskonstante = 2·52[3]),

$NC.CH_2.CN$ „ = 37·5 ÷ 44·5 (20°)[4]),

$NC.CH_2.CH_2.CN$, „ = 58 ÷ 61 (58 ÷ 60°)[5]).

12. Monochlorhydrin, $C_3H_7O_2Cl$. $M = 110·52$.

Präparat Kahlbaum. $Ep._1 = 92°$ (i. D.).

$d_4^{25·0}{}_{\text{vak.}} = 1·3181$ $d_4^{50·0}{}_{\text{vak.}} = 1·2954$ $d_4^{70·0}{}_{\text{vak.}} = 1·2773$.

$r = 0·01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·0	3·785	3·792	0·07319	1·3254	47·61	908·66	
							1·41
35·0	3·695	3·702	0·07145	1·3090	45·91	883·38	
							1·45
57·8	3·575	3·582	0·06913	1·2883	43·72	850·22	
							1·44
80·2	3·455	3·462	0·06682	1·2681	41·59	818·05	
							1·51
98·5	3·355	3·362	0·06489	1·2518	39·87	790·38	

$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0·0000990$ (bei 37·4°); $= 0·000104$ (bei 78·1°);

$\frac{\Delta M a^2}{\Delta t} = 0·0109$ (bei 37·4°); $= 0·0115$ (bei 78·1°);

$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 5·40$ (bei 37·4°); $= 5·66$ (bei 78·1°);

$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0·0953$ (bei 37·4°); $= 0·0946$ (bei 78·1°);

$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 57·27$ (bei 35·0°); $= 75·00$ (bei 80·2°);

$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1·43 + (t - 37·4) . 0·0013$.

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 193 (1905); G. Bruni und A. Manuelli, Z. f. Elektroch. **11**, 861 (1905).

[2]) M. Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 217 (1901).

[3]) H. Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 503 (1901).

[4]) Nach der Methode von Drude für verschiedene Präparate erhalten. (Unveröffentlichte Messungen von P. Walden.)

[5]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 178 (1903).

13. Monoacetin, $C_5H_{10}O_4$. $M = 134{\cdot}08$.

Präparat Kahlbaum. $Kp._{25} = 133°$ (i. D.).

$d_{4\text{ vak.}}^{25{\cdot}0} = 1{\cdot}2057$ $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 1{\cdot}1837$ $d_{4\text{ vak.}}^{70{\cdot}0} = 1{\cdot}1678$.

$r = 0{\cdot}1930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·0	3·655	3·662	0·07068	1·2141	42·12	969·70	
							1·66
35·0	3·560	3·567	0·06884	1·1966	40·43	939·85	
							1·63
50·0	3·480	3·487	0·06730	1·1837	39·10	915·46	
							1·57
70·0	3·375	3·382	0·06527	1·1678	37·41	883·92	
104·0	3·195	3·202	0·06180				

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000102; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0137; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 6{\cdot}72;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0902 \text{ (bei } 33{\cdot}5°); \quad = 0{\cdot}0845 \text{ (bei } 60{\cdot}0°);$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta T} T\right) = 68{\cdot}25 \text{ (bei } 35{\cdot}0°); \quad = 67{\cdot}04 \text{ (bei } 70{\cdot}0°).$$

Monochlorhydrin hat die Struktur $CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl$, Monoacetin dagegen $CH_2(OH).CH.(OH).CH_2.COOCH_3$.

Bei diesen — zwei Hydroxylgruppen enthaltenden — Flüssigkeiten tritt der associationssteigernde Einfluss dieses Radikals sehr merkbar auf. Zum Vergleich mit diesen Stoffen seien noch die charakteristischen Werte für Glykol[1]) und Glycerin[2]) angeführt:

$CH_2(OH).CH_2(OH)$:

bei 16·8° $\gamma = 46{\cdot}38$; $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0076$; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1{\cdot}04$;

bei 46·1° $\gamma = 43{\cdot}90$; $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0080$; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1{\cdot}16$;

bei 78·2° $\gamma = 40{\cdot}81$;

$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$:

bei 35·2° $\gamma = 58{\cdot}56$; $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0045$; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 0{\cdot}69$;

bei 64·8° $\gamma = 56{\cdot}82$; $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0100$; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1{\cdot}29$.

bei 74·3° $\gamma = 56{\cdot}47$;

Man sieht also, dass der Ersatz des einen Hydroxyls im Glycerin durch Chlor und namentlich durch den Essigsäurerest erhöhend auf

[1]) W. Ramsay und J. Shields, loc. cit. S. 468.

[2]) W. Kurbatoff und G. Jelisejeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 41, 1427 (1907).

die beiden wichtigen Temperaturkoeffizienten wirkt, so dass sie sogar grösser als bei Glykol ausfallen.

Gleichzeitig weist auch Chlorhydrin eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Glykol auf[1]).

Chlorhydrin:	Glykol:
Dielektr.-Konst. = 31 (bei 19°)	Dielektr.-Konst. = 41·2 (bei 20°)

14. (Gärungs-) Milchsäureäthylester, $C_5H_{10}O_3$. $M = 118{\cdot}08$.

Präparat Kahlbaum. $Ep._{40} = 65 \div 66°$.

$Ep._{760} = 154{\cdot}5°$ (Beilstein) (40 Tage nach der fraktionierten Destillation untersucht).

$d^{25{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}0299$ $\quad d^{50{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 1{\cdot}0031$ $\quad d^{70{\cdot}0}_{4\ \text{vak.}} = 0{\cdot}9808$[2]).

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·3	$2{\cdot}932_5$	$2{\cdot}939_5$	0·05673	1·0379	28·90	678·66	
							1·86
38·4	$2{\cdot}782_5$	$2{\cdot}789_5$	0·05384	1·0157	26·80	639·39	
							1·90
55·4	$2{\cdot}657_5$	$2{\cdot}664_5$	0·05142	0·9972	25·17	607·00	
							1·87
81·2	2·470	2·477	0·04781	0·9680	22·71	558·74	
							2·02
99·8	2·320	2·327	0·04491	0·9463	20·86	521·14	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000140 \text{ (bei } 36{\cdot}4°); \quad = 0{\cdot}000148 \text{ (bei } 77{\cdot}4°);$$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0165 \text{ (bei } 36{\cdot}4°); \quad = 0{\cdot}0175 \text{ (bei } 77{\cdot}4°);$$

$$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 8{\cdot}10 \text{ (bei } 36{\cdot}4°); \quad = 8{\cdot}59 \text{ (bei } 77{\cdot}4°);$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}133 \text{ (bei } 36{\cdot}4°); \quad = 0{\cdot}140 \text{ (bei } 77{\cdot}4°);$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 68{\cdot}18 \text{ (bei } 38{\cdot}4°); \quad = 71{\cdot}64 \text{ (bei } 81{\cdot}2°);$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1{\cdot}88 + (t - 36{\cdot}4°) \,.\, 0{\cdot}0008.$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 427{\cdot}5°$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}03638; \quad Ma^2 = 4{\cdot}296; \quad V_m \cdot \gamma = 2109; \quad E_0 = 409{\cdot}0;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0100; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 4{\cdot}93; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}957.$$

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 5 (1911).

[2]) Vgl. auch die Dichteangaben von L. Schreiner, Lieb. Ann. **197**, 21 (1879).

15. Cyanessigsäureäthylester, $C_5H_7O_2N$. $M = 113{\cdot}07$.

Präparat Kahlbaum. $Ep_{15} = 98{\cdot}5°$.

$Ep_{760} = 207°$ (Beilstein). $d^0_{4\,vak.} = 1{\cdot}0817$; $d^{25{\cdot}0}_{4\,vak.} = 1{\cdot}0564$ (Walden)[1].

(Einen Monat nach der fraktionierten Destillation untersucht.)

$d^{25{\cdot}0}_{4\,vac.} = 1{\cdot}0560$; $d^{50{\cdot}0}_{4\,vac.} = 1{\cdot}0306$; $d^{70{\cdot}0}_{4\,vac.} = 1{\cdot}0110$.

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·5	3·4575	3·4645	0·06686	1·0637	34·91	783·50	
							1·93
31·3	3·355	3·362	0·06489	1·0495	33·42	756·92	
							1·91
61·0	3·1325	3·1395	0·06059	1·0197	30·33	700·07	
							1·79
83·9	2·970	2·977	0·05746	0·9978	28·14	659·05	
							1·83
101·3	2·8375	2·8445	0·05490	0·9813	26·44	626·23	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000141; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0160; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 7{\cdot}84; \quad \frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}100$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 63{\cdot}89 \text{ (bei } 61{\cdot}0°).$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 480°$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}02509; \quad Ma^2 = 2{\cdot}839; \quad V_m \cdot \gamma = 1393; \quad E_0 = 429{\cdot}6;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}00591; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 2{\cdot}90; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}410.$$

Die beiden Ester (14 und 15) zeichnen sich durch die Anwesenheit der *OH*-, bzw. *CN*-Gruppe aus, d. h. besitzen Radikale, welche zur Association der Molekeln Veranlassung geben. Um den Einfluss der Cyangruppe zu illustrieren, wollen wir noch den Ausgangsester, d. h. den Essigsäureäthylester, zum Vergleich heranziehen:

	γ_{20}	Diel.-Konst.	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
$CH_3COOC_2H_5$[2]	23·60	6·1	0·0191	2·22
$CH_3(OH)COOC_2H_5$	28·63	~	0·0170	1·89
$CH_3(CN)COOC_2H_5$	34·65	27·7[3]	0·0160	1·92

Wir sehen also auch hier, wie die Gegenwart des Cyanradikals erhöhend auf γ und erniedrigend auf $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ wirkt. Dasselbe Resultat wird auch beim folgenden asymmetrischen Diäthylsulfit, $C_2H_5 . SO_2 . OC_2H_5$, augenscheinlich durch die zwei verschiedenen am

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 223 (1906).

[2] W. Ramsay und J. Shields, loc. cit. S. 455.

[3] P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 578 (1911).

Sulfuryl befindlichen Reste hervorgerufen. Dementsprechend ist auch seine Dielektrizitätskonstante ganz bedeutend höher als beim symmetrischen $C_2H_5O.SO.OC_2H_5$.

Diäthylsulfit:

asymmetrisch Dielektr.-Konst. = 41·9 (bei 20°) symmetrisch Dielektr.-Konst. = 15·9 (bei 19·5°)

16. Symmetr. Diäthylsulfit, $C_4H_{10}O_3S$. $M = 138{\cdot}08$.

Präparat Kahlbaum. $Ep._{26} = 66{\cdot}5°$.

$d^{25{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0704$; $d^{50{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0423$; $d^{75{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0134$.

$Ep._{760} = 161{\cdot}3°$ (Beilstein).

$r = 0{\cdot}01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
21·0	2·770	2·777	0·05360	1·0748	28·28	719·95	
							2·18
40·6	$2{\cdot}622_5$	$2{\cdot}629_5$	0·05075	1·0531	26·23	677·08	
							2·16
62·6	$2{\cdot}457_5$	$2{\cdot}454_5$	0·04757	1·0278	24·00	629·47	
							2·17
89·2	2·255	2·262	0·04366	0·9965	21·35	571·82	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000146; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0201; \quad \frac{\Delta V_m.\gamma}{\Delta t} = 9{\cdot}89;$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}102; \quad \left(\gamma - \frac{\partial\gamma}{\partial t}T\right) = 58{\cdot}10.$$

Beim normalen Siedepunkt $T\sigma = 434{\cdot}3°$ sind (berechnet):

$a^2 = 0{\cdot}03311$; $Ma^2 = 4{\cdot}584$; $V_m.\gamma = 2250$; $E_0 = 415{\cdot}3$;

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0106; \quad \frac{V_m.\gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}18; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}957.$$

17. Asymmetr. Diäthylsulfit, $C_4H_{10}O_3S$. $M = 138{\cdot}08$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{25} = 121{\cdot}5°$.

$d^{25{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}1461$; $d^{50{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}1208$; $d^{75{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0947$.

$Ep._{760} = 213{\cdot}4$ (Beilstein).

$r = 0{\cdot}01920$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·6	3·210	3·217	0·06209	1·1533	35·15	853·82	
							1·97
49·7	3·000	3·007	0·05803	1·1211	31·93	790·59	
							1·95
71·5	$2{\cdot}857_5$	$2{\cdot}864_5$	0·05528	1·0984	29·81	748·01	
							1·95
96·5	$2{\cdot}692_5$	$2{\cdot}699_5$	0·05210	1·0717	27·39	699·16	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000127; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0175; \quad \frac{\Delta V_m.\gamma}{\Delta t} = 8{\cdot}59; \quad \frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0984;$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial\gamma}{\partial t}\right) = 63{\cdot}74.$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 486{\cdot}4^0$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}03721;\ Ma^2 = 5{\cdot}142;\ V_m \cdot \gamma = 2525;\ E_0 = 477{\cdot}6;$$
$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0106;\quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}19;\quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}984.$$

18. Hydrozimtsäurepropylester, $C_{12}H_{16}O_2$. $M = 192{\cdot}13$.

Präparat Walden; $Ep._{9.5} = 133{\cdot}5^0$ (i. D.) Dichten nach Weger[1]).

$Ep._{760} = 262{\cdot}1^0$[1]).

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
19·0	$3{\cdot}527_5$	$3{\cdot}534_5$	0·06822	0·9974	33·39	1113·8	
							2·75
31·7	3·430	3·437	0·06633	0·9857	32·09	1078·9	2·69
							2·64
47·9	3·310	3·317	0·06402	0·9711	30·51	1036·1	
							2·78
62·1	$3{\cdot}197_5$	$3{\cdot}204_5$	0·06185	0·9584	29·09	996·53	2·67
							2·58
80·5	$3{\cdot}062_5$	$3{\cdot}069_5$	0·05924	0·9421	27·40	949·00	
99·9	2·916	2·923	0·05641	(0·9250)	(25·61)	(898·33)	(2·61)

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000146;\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0280;\quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 13{\cdot}8;$$
$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0996 \text{ (bei } 33{\cdot}45^0\text{)};\ = 0{\cdot}0956 \text{ (bei } 64{\cdot}2^0\text{)};$$
$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 62{\cdot}54 \text{ (bei } 31{\cdot}7^0\text{)};\ = 61{\cdot}20 \text{ (bei } 62{\cdot}1^0\text{)};$$
$$\left[\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}69 - (t - 33{\cdot}5^0) . 0{\cdot}00066\right].$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 535^0$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}0327;\ Ma^2 = 6{\cdot}295;\ V_m \cdot \gamma = 3090;\ E_0 = 477.$$
$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0118;\quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}77;\quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}892.$$

19. Hydrozimtsäureisopropylester, $C_{12}H_{16}O_2$. $M = 192{\cdot}13$.

Präparat Walden; $Ep._{11} = 126^0$ (i. D.).

$d_{4\ vak.}^{25{\cdot}0} = 0{\cdot}9860$; $d_{4\ vak.}^{50{\cdot}0} = 0{\cdot}9643$; $d_{4\ vak.}^{75{\cdot}0} = 0{\cdot}9422$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
18·5	$3{\cdot}417_5$	$3{\cdot}424_5$	0·06609	0·9916	32·20	1078·2	
							2·58
42·0	3·250	3·257	0·06286	0·9713	29·97	1017·4	
							2·63
51·7	$3{\cdot}177_5$	$3{\cdot}184_5$	0·06146	0·9628	29·04	991·83	2·64
							2·65
71·7	$3{\cdot}027_5$	$3{\cdot}034_5$	0·05856	0·9451	27·17	938·86	
100·6	$2{\cdot}802_5$	$2{\cdot}809_5$	0·05421	0·9191	24·46	861·58	2·67

[1]) Lieb. Ann. **221**, 79 (1883).

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000137 \text{ (bei } 30{\cdot}2^0); \quad = 0{\cdot}000145 \text{ (bei } 56{\cdot}8^0); \quad = 0{\cdot}000151 \text{ (bei } 86{\cdot}1^0);$$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0264 \text{ (bei } 30{\cdot}2^0); \quad = 0{\cdot}0269 \text{ (bei } 56{\cdot}8^0); \quad = 0{\cdot}0272 \text{ (bei } 86{\cdot}1^0);$$

$$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 13{\cdot}0 \text{ (bei } 30{\cdot}2^0); \quad = 13{\cdot}2 \text{ (bei } 56{\cdot}8^0); \quad = 13{\cdot}3 \text{ (bei } 86{\cdot}1^0);$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0948 \text{ (bei } 30{\cdot}2^0); \quad = 0{\cdot}0943 \text{ (bei } 56{\cdot}8^0); \quad = 0{\cdot}0937 \text{ (bei } 86{\cdot}1^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 59{\cdot}76 \text{ (bei } 42{\cdot}0^0); \quad = 59{\cdot}69 \text{ (bei } 51{\cdot}7^0); \quad = 59{\cdot}56 \text{ (bei } 71{\cdot}7^0).$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 524^0$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}02939; \; Ma^2 = 5{\cdot}647; \; V_m \cdot \gamma = 2772; \; E_0 = 445{\cdot}9;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0108; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}29; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}851.$$

Die beiden strukturisomeren Hydrozimtsäureester weisen besonders im Temperaturverlauf, sowohl von Ma^2, als auch von E_0, wesentliche Unterschiede auf. Der normale Propylester zeigt eine Abnahme von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ und nahezu eine Konstanz von $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ mit steigender Temperatur. Der *iso*-Ester mit der Seitenkette dagegen Zunahme der beiden Temperaturkoeffizienten bei Temperaturerhöhung. Eigentümlicherweise ist hiermit nicht auch eine Zunahme der Höhe der Werte der Oberflächenspannung verknüpft, ganz wie bei den beiden Propylalkoholen[1]).

Der unten folgende *l*-Amylester kann als zweiter Homologer des normalen Propylesters betrachtet werden. Augenscheinlich tritt bei ihm, dank der Seitenkette, die zu erwartende Erhöhung der Temperaturkoeffizienten nicht sehr scharf auf.

Propylester:	*l*-Amylester:
$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0280;$	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0298;$
$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}69 \div 2{\cdot}61;$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}72 \div 2{\cdot}65.$

[1]) Vergl. W. Ramsay und J. Shields, loc. cit. S. 467—468; Th. Renard und Ph. A. Guye, loc. cit. S. 100—102.

Ein Bild der allmählichen Zunahme der Temperaturkoeffizienten beim schrittweisen Übergang zu höher alkylierten Gliedern[1]) zeigt sehr schön die Reihe der homologen Alkohole[2]) (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol).

Dasselbe haben wir bei den Aceto-, Propio- und Butyronitrilen[3]), oder auch z. B.

Anisol:

$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0200$ $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}34$ $(9 \div 54{\cdot}6 \div 98{\cdot}8^0)$

Phenetol:

$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0220$ $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}47$[4]) $(19{\cdot}2 \div 63{\cdot}6 \div 108{\cdot}7^0)$.

Auch kann auf die Reihe: Anilin, Methylanilin und Äthylanilin hingewiesen werden; desgl. auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe

Hexan[5]): $C_5H_{11} \cdot CH_3$: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0201$ $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}11$ $(8{\cdot}2 \div 62{\cdot}5^0)$

Oktan[6]): $C_5H_{11} \cdot C_3H_7$: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0226$ $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}24$ $(15{\cdot}5 \div 78{\cdot}3^0)$

Endlich sei noch die homologe Reihe der niedern Fettsäuren[7]) erwähnt, sowie die der Amide und der Anilide[8]).

---

[1]) Vergl. P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 127.

[2]) Vergl. Anm. 1, vorige Seite.

[3]) Vergl. P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 120—122; Th. Renard und Ph. A. Guye, loc. cit. S. 97.

[4]) Ph. A. Guye und A. Baud, loc. cit. S. 457—459.

[5]) P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 111.

[6]) W. Ramsay und J. Shields, loc. cit. S. 464.

[7]) W. Ramsay und J. Shields, loc. cit. S. 469.

[8]) W. E. S. Turner und E. W. Merry, loc. cit. S. 2076.

20. Hydrozimtsäure-*l*-amylester, $C_{14}H_{20}O_2$. $M = 220{\cdot}16$.

Präparat Walden; $Ep._{26} = 170^\circ$ (i. D.).

$d_{4\text{ vak.}}^{20{\cdot}0} = 0{\cdot}9721$[1]); $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 0{\cdot}9480$; $d_{4\text{ vak.}}^{75{\cdot}0} = 0{\cdot}9272$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t°	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
16·0	$3{\cdot}472_5$	$3{\cdot}479_5$	0·06715	0·9752	32·14	1191·8	2·72
38·4	3·315	3·322	0·06411	0·9574	30·13	1130·9	2·69
57·0	3·185	3·192	0·06160	0·9423	28·49	1080·9	2·67
83·8	$2{\cdot}997_5$	$3{\cdot}004_5$	0·05799	0·9197	26·18	1009·2	2·65
99·8	2·885	2·892	0·05582	0·9059	24·82	966·5	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000135; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0298; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 14{\cdot}6;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0888 \text{ (bei } 36{\cdot}5^\circ); = 0{\cdot}0859 \text{ (bei } 78{\cdot}4^\circ);$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 57{\cdot}67 \text{ (bei } 38{\cdot}4^\circ); = 56{\cdot}69 \text{ (bei } 83{\cdot}8^\circ);$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}72 - (t - 27{\cdot}2^\circ) \cdot 0{\cdot}00108.$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 567^\circ$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}02954; \; Ma^2 = 6{\cdot}504; \; V_m \cdot \gamma = 3192; \; E_0 = 473{\cdot}2;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0115, \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}63; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}845.$$

Die Hydrozimtsäureester können auch mit den entsprechenden *n*-Buttersäureestern in Verbindung gesetzt werden. Hierzu denkt man sich den Phenylrest durch eine Methylgruppe ersetzt:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR.$$

Für den Buttersäureamylester liegen Bestimmungen der kapillaren Grössen vor[2]); sie zeigen die bedeutende Erhöhung der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ beim Ersatz der Methyl- durch eine Phenylgruppe.

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0255; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}43 \; (48{\cdot}6 \div 78{\cdot}2^\circ);$$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0262; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}44 \; (78{\cdot}2 \div 109{\cdot}3^\circ).$$

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 579 (1896).

[2]) J. Homfray und Ph. A. Guye, Journ. Chem. Phys. **1**, 518 (1903).

Es mögen noch mehrere Beispiele aus andern Stoffklassen folgen:

Toluol[1]):

$C_6H_5 \cdot CH_3$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0200 \qquad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}12 \qquad (78{\cdot}4 \div 132{\cdot}5^0)$$

Biphenyl[2]):

$C_6H_5 \cdot C_6H_5$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0220 \qquad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}22 \qquad (129{\cdot}2 \div 179{\cdot}7^0).$$

Methylanilin[3]):

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0209 \qquad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}08 \qquad (108{\cdot}5 \div 210{\cdot}8^0)$$

Diphenylamin[4]):

$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0252 \qquad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}57 \qquad (77{\cdot}8 \div 180{\cdot}7^0).$$

Es kann noch auf Aceto- und Benzophenon[5]), sowie auf Aceto[6])- und Benzonitril[7]) verwiesen werden; desgleichen auf Acet- und Benzamid, wie auch auf Äthyl- und Phenylurethan[8]).

21. Zimtsäuremethylester, $C_{10}H_{10}O_2$. $M = 162{\cdot}08$.

Präparat Walden.

$$\left.\begin{array}{l} Kp. = 36{\cdot}0^0 \\ Ep._{760} = 259{\cdot}6^0 \end{array}\right\} \text{(Beilstein).}$$

Dichten nach Weger[9]).

Das von 1897 her stammende Präparat ($Ep._{755} = 256 \div 257^0$) wurde zuerst untersucht, ohne es einer fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Der Ester hatte sich augenscheinlich bereits polymerisiert, wenigstens zum Teil: es war nämlich Opaleszenz zu beobachten, auch vereinzelte kleine amorphe Klümpchen. Zu den in nachstehender Tabelle angeführten Werten sei folgendes bemerkt. Während der in der

---

[1]) W. Ramsay und E. Aston, loc. cit. S. 91.

[2]) P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 114.

[3]) P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 115.

[4]) P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 119.

[5]) P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 124—125.

[6]) P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit. S. 120; Th. Renard und Ph. A. Guye, loc. cit. S. 97.

[7]) W. Ramsay und J. Shields, loc. cit. S. 466; Th. Renard und Ph. A. Guye, loc. cit. S. 98.

[8]) W. E. S. Turner und E. W. Merry, loc. cit. S. 2076—2077.

[9]) Lieb. Ann. **221**, 75 (1883).

Tabelle für 99·2° angegebene Wert der Steighöhe durch in 75 Minuten erfolgtes Erhitzen von 50° aufwärts erhalten wurde, konnte bei schnellerem Erhitzen — in 45 Minuten von 25° — ein bedeutend höherer, nämlich der für $t = 93{\cdot}6°$ angegebene, beobachtet werden.

$r = 0{\cdot}01930.$

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2
23·4	3·870	3·877	0·07483
33·1	3·794	3·801	0·07336
43·6	3·7125	3·7195	0·07180
51·95	3·6525	3·6595	0·07063
63·5	3·5575	3·5645	0·06879
74·6	3·465	3·472	0·06701
99·2	3·249	3·256	0·06283
93·6	3·360	3·367	0·06498

Das Präparat wurde nun (bei 70 mm *Hg*-Druck) bei 170° einer fraktionierten Destillation unterworfen, wodurch ein, makroskopisch wenigstens, nicht polymerisierter Mittellauf erhalten wurde. Bei diesem Präparat konnte kein merkbarer Einfluss der Zeit bei verschiedener Dauer und Richtung der Zustandsänderungen eruiert werden. Die dabei erhaltenen Werte sind unten in Tabelle 21a zusammengestellt; auch sind auf Grund dieser Werte die verschiedenen Temperaturkoeffizienten berechnet worden. (Man vergleiche auf beigegebenem Diagramm [Fig. 4] das verschiedene Verhalten der verschiedenen polymerisierten Präparate.) Die spezifische Kohäsion-Temperaturkurve weist für den polymerisierten Ester einen ausgesprochen nach oben gekrümmten Verlauf auf (Werte bei langsamer Zustandsänderung). Der bei schneller Zustandsänderung für 93·6° erhaltene Wert entspricht einer angenähert linearen Fortsetzung der Kurve zwischen 23 und 44°. Die für den unpolymerisierten Ester erhaltene Kurve geht dieser letzten angenähert parallel, nur sind

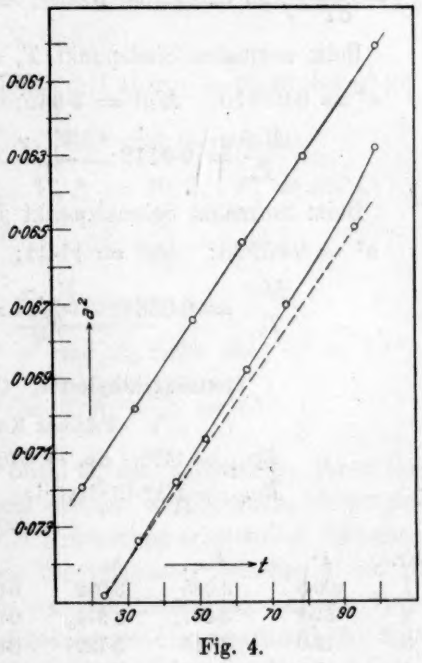


Fig. 4.

die Werte absolut um 5·5 % geringer. Vielleicht kann dieses eigentümliche Verhalten durch die bei Temperaturerhöhung eintretende teilweise Depolymerisation des wirklich (nicht kolloidal) gelösten Polymeren erklärt werden.

21a.

$r = 0{\cdot}01930.$

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·6	3·720	3·727	0·07193	1·0558	37·28	1068·7	
							2·41
32·3	3·610	3·617	0·06981	1·0440	35·77	1033·3	
							2·37
48·8	$3{\cdot}487_5$	$3{\cdot}494_5$	0·06744	1·0311	34·13	994·15	
							2·37
62·5	3·380	3·387	0·06537	1·0200	32·73	960·13	
							2·38
79·3	3·260	3·267	0·06305	1·0064	31·15	920·13	
99·7	3·105	3·112	0·06006	0·9896	29·17	873·32	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000144; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0234; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 11{\cdot}5;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}00977 \text{ (bei } 64^0); \quad = 0{\cdot}00973 \text{ (bei } 89{\cdot}5^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta T} T\right) = 65{\cdot}51 \text{ (bei } 62{\cdot}5^0); \quad = 65{\cdot}35 \text{ (bei } 89{\cdot}5^0).$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 533$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}03670; \quad Ma^2 = 5{\cdot}949; \quad V_m \cdot \gamma = 2919; \quad E_0 = 492{\cdot}5;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0112; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}48; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}924.$$

Beim normalen Schmelzpunkt $T_{kp} = 309$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}06933; \quad Ma^2 = 11{\cdot}24; \quad V_m \cdot \gamma = 5516; \quad E_0 = 1024;$$

$$\frac{Ma^2}{T_{kp}} = 0{\cdot}0364; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_{kp}} = 17{\cdot}8; \quad \frac{E_0}{T_{kp}} = 3{\cdot}31.$$

Zimtsäureäthylester, $C_{11}H_{12}O_2$. $M = 176{\cdot}1$.

Präparat Kahlbaum.

$Ep._{12} = 142^0$; $Kp. = 6{\cdot}70^0$. Dichten nach Weger[1]).

$Ep._{760} = 271^0$ (Beilstein).

$r = 0{\cdot}01930.$

Nr.	t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0
1	100·3	3·085	3·092	0·05968	0·9866	28·90	916·1
2	62·9	$3{\cdot}367_5$	$3{\cdot}374_5$	0·06513	1·0109	32·32	1007·9
3	19·0	3·715	3·722	0·07183	1·0494	37·08	1128·3
4	45·3	$3{\cdot}497_5$	$3{\cdot}504_5$	0·06763	1·0264	34·07	1032·1
5	76·3	$3{\cdot}267_5$	$3{\cdot}274_5$	0·06320	0·9991	30·99	974·2

[1]) Loc. cit. S. 75.

Nr.	t_0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0
6	23·(3)	$3{\cdot}662_5$	$3{\cdot}669_5$	0·07082	1·0456	36·35	1108·7
7	7·1	3·830	3·837	0·07405	1·0596	38·51	1164·2
8	17·4	3·755	3·762	0·07261	1·0507	37·50	1138·2
9	41·4	3·570	3·577	0·06904	1·0298	34·90	1075·0
10	19·0	3·715	3·722	0·07183	1·0494	37·08	1128·3
11	14·5	3·775	3·782	0·07300	1·0537	37·75	1145·4
12	24·7	3·690	3·697	0·07135	1·0443	36·57	1116·3
13	19·6	3·730	3·737	0·07199	1·0515	37·06	1127·9

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000145; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0255; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 12{\cdot}5.$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = \left.\begin{array}{l} 2{\cdot}60 \text{ (bei } 24{\cdot}25^0 \text{ — Nr. 7 und 9)} \\ 2{\cdot}58 \text{ (bei } 34{\cdot}3^0 \text{ — Nr. 6 und 4)} \\ 2{\cdot}51 \text{ (bei } 60{\cdot}8^0 \text{ — Nr. 4 und 5)} \\ 2{\cdot}42 \text{ (bei } 88{\cdot}3^0 \text{ — Nr. 5 und 1)} \end{array}\right\} = 2{\cdot}58 - (t - 34{\cdot}3) \,.\, 0{\cdot}003.$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}103 \text{ (bei } 34{\cdot}3^0 \text{ — Nr. 6 und 4)};$$
$$0{\cdot}0995 \text{ (bei } 60{\cdot}8^0 \text{ — Nr. 4 und 5)};$$
$$0{\cdot}105 \text{ (bei } 25{\cdot}25^0 \text{ — Nr. 7 und 9)};$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 68{\cdot}04 \text{ (bei } 17{\cdot}4^0); \; = 66{\cdot}46 \text{ (bei } 45{\cdot}9^0); \; = 65{\cdot}65 \text{ (bei } 62{\cdot}9^0).$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 555^0$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}03496; \quad Ma^2 = 6{\cdot}156; \quad V_m \cdot \gamma = 3022; \quad E_0 = 552{\cdot}5;$$
$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0113; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}55; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 1{\cdot}02.$$

Beim normalen Schmelzpunkt $T_{kp} \sim 280{\cdot}1^0$ sind:

$$Ma^2 = 13{\cdot}04; \quad V_m \cdot \gamma = 6400; \quad a^2 \text{ und } E_0 \text{ siehe oben } (t^0 = 7{\cdot}1^0);$$
$$\frac{Ma^2}{T_{kp}} = 0{\cdot}0466; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_{kp}} = 22{\cdot}8; \quad \frac{E_0}{T_{kp}} = 4{\cdot}16.$$

Die Beobachtungsdaten sind oben in der Reihenfolge ihrer Beobachtung angeführt, so dass hieraus ersehen werden kann, ob der angegebene Wert durch Abkühlung oder Erwärmung erhalten ist. Zwischen den Nrn. 2 und 3, 6 und 7 ist je ein Tag verflossen, zwischen 9 und 10 zwei, so dass Gelegenheit gegeben war zur Einstellung des der Temperatur von ca. 19° entsprechenden Gleichgewichtszustands. Nr. 6 ist nach schneller, in ca. 15 Minuten erfolgter Abkühlung von Nr. 5, dagegen die Nrn. 7 und 11 sind durch Erwärmung nach vorheriger Abkühlung auf ca. 1° erhalten. Der Zimtsäureäthylester verhält sich also ganz

analog dem von Schenck und Ellenberger[1]) untersuchten Dibenzolaceton, bzw. Acetylaceton; dabei findet die Umsetzung so langsam statt, dass Gelegenheit zur Beobachtung von metastabilen Zuständen gegeben war (bei gewöhnlicher Temperatur nämlich). Wie aus dem Diagramm Fig. 5 deutlich ersehen werden kann, verlaufen beide Äste angenähert parallel; wie jedoch die durch den für 19° sicher festgestellten Wert zu ziehende Verbindungslinie geht, konnte nicht sicher festgestellt werden.

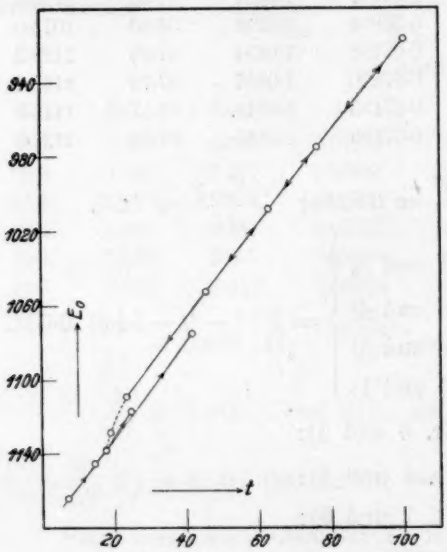


Fig. 5.

Dieses mit oben angegebenen Eigenschaften versehene Präparat, das Mitte Februar 1909 untersucht worden war, hatte sich im Laufe des Sommers desselben Jahres aus einer gelblich gefärbten durchsichtigen, beweglichen Flüssigkeit in eine sehr stark opalisierende, durch und durch mit kleinen amorphen, desgleichen opalisierenden Klümpchen versetzte, schwer bewegliche Masse verwandelt. Es war also der von Erlenmeyer[2]) erwähnte Vorgang der Polymerisation zu einem amorphen opalisierenden Stoffe eingetreten. An diesem noch flüssigen Stoffe wurden Mitte Oktober 1909 mehrere Eigenschaften auf ihren Unterschied mit noch normalen Stoffen untersucht.

Der für die spezifische Kohäsion erhaltene Wert ist oben in der Tabelle unter Nr. 13 angegeben; ob dieser Wert zu hoch ist, ist schwer zu sagen, da die Einstellung des Niveaus in der Kapillare äusserst langsam (der Schwerbeweglichkeit der Flüssigkeit wegen) erfolgte; es konnte jedoch im Laufe von vier Stunden bei konstanter Temperatur keine weitere Niveauveränderung beobachtet werden.

Die Dichtebestimmung, ohne dass grössere amorphe Klümpchen in das Pyknometer hineingebracht wurden, ergab $d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0496$. Eine Messung der innern Reibung erwies sich in einem Kapillardurchflussapparat nach Ostwald der Klümpchen wegen als unausführbar.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3443 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 150 (1878); Sitzungsber. der Akademie München Heft 2, 276 (1877).

Die Bestimmung des Lichtbrechungsverhältnisses mit Hilfe eines Refraktometers nach Abbe ergab $n_D^{20} = 1{\cdot}5590$[1]), für das Lichtzerstreuungsvermögen wurde erhalten $n_F^{20} - n_C^{20} = 0{\cdot}2757$.

Die zur vollständigen Reinigung des Zimtsäureäthylesters von amorphen Polymeren unternommenen Versuche ergaben, dass bei der Destillation das Polymere mit hinübergeht und dann die gelbliche Färbung des Destillats hervorruft. In dieser Hinsicht wirkt die Vakuumdestillation ungünstiger als die unter gewöhnlichem Druck ausgeführte. Auch durch Gefrierenlassen des Präparats in Eis mit Kochsalz lässt sich das Polymere nicht vernichten. Durch Erwärmen auf ungefähr 150 bis 200° wird eine Koagulierung des Polymeren und Entfärbung des Präparats hervorgerufen. Als Resultat einer gebrochenen Destillation bei 10 mm *Hg* und 136° (im Ölbad mit 160°) wurde ein Präparat erhalten, dessen *Kp.* = 6·8° betrug; $d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0480$; $n_D^{20} = 1{\cdot}5588$; $n_F^{20} - n_C^{20}$ gleich wie oben.

Ein durch Fraktionierung unter Atmosphärendruck gewonnenes Präparat wurde nach mehrfachem gebrochenen Kristallisieren aus dem Schmelzfluss möglichst entfärbt und betrug dann:

$$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0469.$$

Die mit diesem Präparat zur Beobachtung der fortschreitenden Polymerisation unternommenen Versuche mittels Messung der innern Reibung in einem Kapillardurchflussapparat nach Ostwald liessen im Laufe von vier Wintermonaten keine andauernde Zunahme der innern Reibung erkennen. Es wurden allein zuweilen Erhöhungen bis zu 2% des Anfangswerts gemessen, die wohl auf mittlerweile entstandene amorphe Klümpchen oder dergleichen zurückzuführen sind. Makroskopisch konnte keine wesentliche Veränderung wahrgenommen werden, wohl dank den Versuchsbedingungen: der gewöhnlich mit Gummistopfen verschlossene und gefüllte Beobachtungsapparat befand sich in einem Thermostaten von 25·0°, wobei er keinem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war und ca. 10 cm tief im Thermostatenwasser gehalten wurde[2]).

Ob die abnormen kapillaren Eigenschaften auf das Vorhandensein von kolloid gelösten Polymeren zurückzuführen sind, welches sich mit fallender Temperatur reversibel im normalen Zimtsäureäthylester stärker löst als bei höherer, sei dahingestellt.

Der schon vorher betonte parallele Verlauf der betreffenden E_0-Kurven (in Abhängigkeit von der Temperatur) könnte hierfür sprechen.

[1]) J. W. Brühl gibt in Lieb. Ann. **235**, 19 (1886) für n_D^{20} den Wert 1·55982 an.

[2]) Über die Gewinnung des Polyzimtsäureesters vgl. die unlängst erschienene Mitteilung von C. Liebermann und M. Zsuffa, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 841 (1911).

23. Phenylpropiolsäureäthylester, $C_{11}H_{10}O_2$. $M = 174{\cdot}08$.

Präparat Walden. $Ep._{12} = 143^0$ (i. D.).

$d_{4\text{ vak.}}^{25{\cdot}0} = 1{\cdot}1624$; $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 1{\cdot}1382$; $d_{4\text{ vak.}}^{75{\cdot}0} = 1{\cdot}1139$.

$r = 0{\cdot}01930$

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
15·6	3·455	3·462	0·06682	1·1714	38·41	1077·8	
							2·32
35·4	3·325	3·332	0·06431	1·1523	36·37	1031·7	
							2·33
66·5	$3{\cdot}117_5$	$3{\cdot}124_5$	0·06030	1·1221	33·21	958·99	
							2·32
81·5	$3{\cdot}017_5$	$3{\cdot}024_5$	0·05837	1·1075	31·73	924·17	
							2·30
99·9	2·895	2·902	0·05600	1·0893	29·95	881·86	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000129; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0224; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 11{\cdot}0;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}103 \text{ (bei } 25{\cdot}5^0); \quad = 0{\cdot}101 \text{ (bei } 51{\cdot}0^0); \quad = 0{\cdot}100 \text{ (bei } 83{\cdot}2^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 67{\cdot}00 \text{ (bei } 87{\cdot}5^0); \quad = 67{\cdot}98 \text{ (bei } 35{\cdot}4^0).$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 535^0$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}03515; \quad Ma^2 = 6{\cdot}120; \quad V_m \cdot \gamma = 3004; \quad E_0 = 505{\cdot}0;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0118; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}62; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}944.$$

24. Phenylpropiolsäureisobutylester, $C_{13}H_{14}O_2$. $M = 202{\cdot}11$.

Präparat Walden.

$Ep._{12} = 176^0$ (bei Beginn der Destillation um mehrere Grade niedriger).

$d_{4\text{ vak.}}^{25{\cdot}0} = 1{\cdot}1583$; $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 1{\cdot}1345$; $d_{4\text{ vak.}}^{75{\cdot}0} = 1{\cdot}1108$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
16·7	3·090	3·097	0·05977	1·1662	34·21	1063·5	
							2·18
34·6	2·990	2·997	0·05784	1·1492	32·63	1024·2	
							2·20
62·0	2·835	2·842	0·05484	1·1231	30·23	963·8	
							2·33
93·0	2·645	2·652	0·05118	1·0938	27·48	891·5	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000108 \text{ (bei } 25{\cdot}7^0); \quad = 0{\cdot}000109 \text{ (bei } 48{\cdot}3^0);$$

$$= 0{\cdot}000114 \text{ (bei } 77{\cdot}5^0);$$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0218 \text{ (bei } 25{\cdot}7^0); \quad = 0{\cdot}0221 \text{ (bei } 48{\cdot}3^0);$$

$$= 0{\cdot}0237 \text{ (bei } 77{\cdot}5^0);$$

$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 10{\cdot}7$ (bei $25{\cdot}7^0$); $= 10{\cdot}9$ (bei $48{\cdot}3^0$);

$= 11{\cdot}6$ (bei $77{\cdot}5^0$);

$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0887$ (bei $25{\cdot}7^0$); $= 0{\cdot}0873$ (bei $48{\cdot}3^0$);

$= 0{\cdot}888$ (bei $77{\cdot}5^0$);

$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 60{\cdot}02$ (bei $62{\cdot}0^0$); $= 59{\cdot}78$ (bei $34{\cdot}6^0$).

Bei den beiden Zimtsäureestern bewirkt der Ersatz des Methyls durch Äthyl die normal eintretende Erhöhung der Werte für die uns interessierenden Temperaturkoeffizienten.

Zimtsäuremethylester:	Zimtsäureäthylester:
$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0234$	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0255$
$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}38$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}60 \div 2{\cdot}42$

Bei dem Phenylpropiolsäureisobutylester spielt dagegen die Seitenkette des Isobutyls mit; sie wirkt, im Vergleich mit dem Äthylester, bei tiefern Temperaturen vermindernd auf die Temperaturkoeffizienten.

Diese drei Gruppen von Estern sind namentlich dadurch bemerkenswert, dass sie den Einfluss der zweifachen, bzw. dreifachen Bindungen auf die zur Charakterisierung benutzten Temperaturkoeffizienten sehr deutlich zeigen.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOR.$

$R = C_3H_7$ $\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0280$; $\quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}69 \div 2{\cdot}67$

$C_6H_5 . CH{:}CH . COOR.$

$R = C_2H_5$ $\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0255$; $\quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}60 \div 2{\cdot}42$

$C_6H_5 . C \vdots C . COOR.$

$R = C_2H_5$ $\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0224$; $\quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}33 \div 2{\cdot}30$

Gleichzeitig mit dieser starken Abnahme der Temperaturkoeffizienten ist eine Zunahme der Höhe der entsprechenden Oberflächenspannungen vorhanden:

Hydrozimtsäurepropylester: $\gamma = 33{\cdot}39$ (bei $19{\cdot}0^0$)

Zimtsäureäthylester: $\gamma = 37{\cdot}08$ (bei $19{\cdot}0^0$)

Phenylpropiolsäureäthylester: $\gamma = 38{\cdot}41$ (bei $15{\cdot}6^0$)

Es sei noch ein anderes Beispiel, aus der Reihe der Senföle, für die Rolle der doppelten Bindung mitgeteilt:

Äthylsenföl,

$C_2H_5.NCS$[1]) $\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0167; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}07 \quad (18{\cdot}4^0 \div 46{\cdot}0^0);$

Allylsenföl,

$C_3H_5.NCS$[1]) $\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0168; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}00 \quad (18{\cdot}4^0 \div 46{\cdot}0^0);$

Butylsenföl:

$C_4H_9.NCS$[2]) $\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0181; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}06 \quad (11{\cdot}2^0 \div 55{\cdot}2^0).$

Allylalkohol hingegen zeigt im Vergleiche mit Propylalkohol diese Erscheinung nicht in bezug auf $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$, wohl aber in bezug auf $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$[3]). Anethol zeigt wieder beim Vergleich mit Phenetol dasselbe Verhalten der Temperaturkoeffizienten[4]) wie die Senföle.

25. Maleïnsäurediäthylester, $C_8H_{12}O_4$. $M = 172{\cdot}01$.

Präparat Walden. $Ep._{15} = 118^0$ (i. D.).

Dichten nach Knops[5]).

$Ep._{760} = 220$—222^0 (Walden); $= 223^0$ (Beilstein).

$r = 0{\cdot}01930.$

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
19·8	$3{\cdot}182_5$	$3{\cdot}189_5$	0·06156	1·0693	32·31	955·61	
							2·52
41·4	3·020	3·027	0·05842	1·0491	30·08	901·17	
							2·49
54·(3)	$2{\cdot}922_5$	$2{\cdot}929_5$	0·05654	1·0379	28·80	869·04	
							2·43
79·35	2·735	2·742	0·05292	1·0184	26·45	808·29	
99·6	$2{\cdot}592_5$	$2{\cdot}599_5$	0·05017				

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000143; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0246; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 12{\cdot}1;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}103 \text{ (bei } 30{\cdot}6^0); \quad = 0{\cdot}0992 \text{ (bei } 47{\cdot}85^0); \quad = 0{\cdot}0938^0 \text{ (bei } 66{\cdot}8^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 61{\cdot}92 \text{ (bei } 41{\cdot}4^0); \quad = 61{\cdot}49 \text{ (bei } 54{\cdot}3^0);$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}52 - (t - 30{\cdot}6^0) \cdot 0{\cdot}002.$$

[1]) W. Ramsay und J. Shields, loc. cit. S. 465.

[2]) J. Bolle und Ph. A. Guye, loc. cit. S. 41.

[3]) Vgl. die Bestimmungen von W. Ramsay u. J. Shields, loc. cit. S. 467—468.

[4]) Th. Renard und Ph. A. Guye, loc. cit. S. 95.

[5]) Lieb. Ann. **248**, 193 (1888).

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 495^0$ sind (berechnet):

$a^2 = 0{\cdot}03215$; $Ma^2 = 5{\cdot}531$; $V_m \cdot \gamma = 2714$; $E_0 = 487{\cdot}3$;

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0112; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}48; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}985.$$

26. Fumarsäurediäthylester, $C_8H_{12}O_4$. $M = 172{\cdot}01$.

Eigenes Präparat. $Ep._{99} = 153^0$ (i. D.).

$d^{25{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}0472$; Ausdehnung nach Knops[1]).

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·6	3·150	3·157	0·06093	1·0555	31·56	941·77	
39·6	$2{\cdot}982_5$	$1{\cdot}989_5$	0·05771	1·0310	29·20	884·87	2·60
74·1	2·710	2·717	0·05244	0·9954	25·62	794·81	2·61
100·2	2·520	2·527	0·04877				

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000147; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0253; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 12{\cdot}4;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}1008;$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 60{\cdot}86.$$

27. Maleïnsäuredi-*l*-amylester, $C_{14}H_{24}O_4$. $M = 256{\cdot}19$.

Präparat Walden. $Ep._{25} = 165^0$ (i. D.).

$d^{25{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9708$; $d^{50{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9498$; $d^{75{\cdot}0}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9287$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·4	$3{\cdot}087_5$	$3{\cdot}094_5$	0·05739	0·9771	28·64	1173·4	
28·7	3·015	3·022	0·05831	0·9677	27·70	1142·2	(2·76)
42·8	2·930	2·937	0·05668	0·9559	26·59	1105·5	2·67
61·2	2·815	2·822	0·05446	0·9404	25·14	1056·5	2·66
73·2	2·740	2·747	0·05302	0·9302	24·21	1024·7	2·65
96·8	$2{\cdot}592_5$	$2{\cdot}599_5$	0·05017	0·9102	21·90	962·3	2·64

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000120; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0309; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 15{\cdot}1;$$

$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0785$ (bei $37{\cdot}75^0$); $= 0{\cdot}0773$ (bei $52{\cdot}0^0$); $= 0{\cdot}0760$ (bei $85{\cdot}0^0$);

$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 51{\cdot}27$ (bei $42{\cdot}8^0$); $= 50{\cdot}68$ (bei $73{\cdot}2^0$);

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}67 - (t - 36^0) \cdot 0{\cdot}0006.$$

[1]) Loc. cit.

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 565^0$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}02667; \quad Ma^2 = 6{\cdot}833; \quad V_m \cdot \gamma = 3384; \quad E_0 = 457{\cdot}0;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0121; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}94; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 0{\cdot}810.$$

28. Mesaconsäuredi-*l*-amylester, $C_{15}H_{26}O_4$. $M = 270{\cdot}21$.

Präparat Walden.

$d_{4\text{ vak.}}^{25{\cdot}0} = 0{\cdot}9664$; $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 0{\cdot}9455$; $d_{4\text{ vak.}}^{75{\cdot}0} = 0{\cdot}9237$.

Das Präparat (von 1896) wurde vor den Messungen keiner Destillation unterworfen.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
27·4	$3{\cdot}082_5$	$3{\cdot}089_5$	0·05963	0·9645	28·23	1208·6	
							2·75
42·0	$2{\cdot}992_5$	$2{\cdot}999_5$	0·05789	0·9523	27·06	1168·4	2·82
							2·81
60·1	$2{\cdot}877_5$	$2{\cdot}884_5$	0·05567	0·9368	25·60	1117·5	
							2·79
74·5	2·780	2·7870	0·05391	0·9241	24·45	1077·3	2·80
							2·84
101·1	2·620	2·6270	0·05070	0·9010	22·42	1004·6	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000122; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0332; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 16{\cdot}3;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0811 \text{ (bei } 43{\cdot}7^0); \quad = 0{\cdot}0788 \text{ (bei } 80{\cdot}1^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right) = 52{\cdot}65 \text{ (bei } 42{\cdot}0^0); \quad = 53{\cdot}98 \text{ (bei } 74{\cdot}5^0);$$

$$\left[\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}82 - (t - 43{\cdot}7^0) \,.\, 0{\cdot}0005\right].$$

29. Citraconsäuredi-*l*-amylester, $C_{15}H_{26}O_4$. $M = 270{\cdot}21$.

Präparat Walden.

$d_{4\text{ vak.}}^{25{\cdot}0} = 0{\cdot}9619$; $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 0{\cdot}9413$; $d_{4\text{ vak.}}^{75{\cdot}0} = 0{\cdot}9206$.

Das Präparat (von 1896) wurde vor den Messungen keiner Destillation unterworfen.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
24·8	3·050	3·057	0·05900	0·9621	27·86	1194·9	
							2·93
46·5	2·905	2·912	0·05620	0·9443	26·05	1131·2	2·82
							2·71
66·6	$2{\cdot}782_5$	$2{\cdot}789_5$	0·05383	0·9264	24·48	1076·7	2·78
							2·88
82·6	2·675	2·682	0·05176	0·9143	23·23	1030·6	
							2·77
99·9	2·565	2·5720	0·04964	0·8996	21·92	983·0	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000125; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0337; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 16{\cdot}6;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0802 \text{ (bei } 45{\cdot}7^0); \quad = 0{\cdot}0781 \text{ (bei } 64{\cdot}5^0); \quad = 0{\cdot}0756 \text{ (bei } 91{\cdot}2^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 51{\cdot}66 \text{ (bei } 46{\cdot}5^0); \quad = 50{\cdot}43 \text{ (bei } 82{\cdot}6^0);$$

$$\left[\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}82 - (t - 45{\cdot}7^0) \,.\, 0{\cdot}001\right].$$

30. Chlormaleïnsäuredimethylester, $C_6H_7O_4Cl$. $M = 178{\cdot}52$.

Präparat Walden. $Ep_{18} = 106{\cdot}5^0$ (i. D.).

$d_{4\text{ vak.}}^{25{\cdot}0} = 1{\cdot}2775$; $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 1{\cdot}2477$; $d_{4\text{ vak.}}^{75{\cdot}0} = 1{\cdot}2176$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
20·3	2·985	2·992	0·05775	1·2830	36·36	976·45	
							2·66
52·6	2·750	2·757	0·05321	1·2446	32·50	890·70	
							2·64
75·5	$2{\cdot}582_5$	$2{\cdot}589_5$	0·04998	1·2170	29·85	830·33	
							2·58
100·3	$2{\cdot}402_5$	$2{\cdot}409_5$	0·04650	1·1869	27·09	766·21	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000140; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0251; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 12{\cdot}3;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}119 \text{ (bei } 36{\cdot}4^0); \quad = 0{\cdot}116 \text{ (bei } 64{\cdot}0^0); \quad = 0{\cdot}111 \text{ (bei } 87{\cdot}8^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 70{\cdot}66 \text{ (bei } 52{\cdot}6^0); \quad = 69{\cdot}47 \text{ (bei } 75{\cdot}5^0);$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}66 - (t - 36{\cdot}4^0) \,.\, 0{\cdot}001.$$

31. Chlorfumarsäuredimethylester, $C_6H_7O_4Cl$. $M = 178{\cdot}52$.

Präparat Walden. $Ep_{18} = 115{\cdot}5^0$ (i. D.).

$d_{4\text{ vak.}}^{25{\cdot}0} = 1{\cdot}2899$; $d_{4\text{ vak.}}^{50{\cdot}0} = 1{\cdot}2597$; $d_{4\text{ vak.}}^{75{\cdot}0} = 1{\cdot}2294$.

$Ep. = 224^0$ (Beilstein).

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
20·6	3·050	3·057	0·05900	1·2952	37·51	1000·8	
							2·65
57·0	$2{\cdot}787_5$	$2{\cdot}794_5$	0·05393	1·2512	33·12	904·41	
							2·62
76·3	2·650	2·657	0·05128	1·2278	30·90	853·90	
							2·52
99·6	2·485	2·492	0·04810	1·1995	28·31	795·23	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000138; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0246; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 12{\cdot}7;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}120 \text{ (bei } 38{\cdot}8^0); \quad = 0{\cdot}115 \text{ (bei } 66{\cdot}6^0); \quad = 0{\cdot}110 \text{ (bei } 88{\cdot}0^0);$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial\gamma}{\partial t}T\right) = 71{\cdot}61 \text{ (bei } 57{\cdot}0^0\text{)}; \quad = 70{\cdot}51 \text{ (bei } 76{\cdot}3^0\text{)};$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}65 - (t - 38{\cdot}8^0)\,.\,0{\cdot}0022.$$

Beim normalen Siedepunkt $T_\sigma = 497^0$ sind (berechnet):

$$a^2 = 0{\cdot}03093; \quad Ma^2 = 5{\cdot}522; \quad V_m \cdot \gamma = 2710; \quad E_0 = 499{\cdot}1;$$

$$\frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0111; \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{\cdot}46; \quad \frac{E_0}{T_\sigma} = 1{\cdot}00.$$

32. Chlorfumarsäurediäthylester, $C_8H_{11}O_4Cl$. $M = 206{\cdot}55$.

Präparat Walden; $Ep._{19} = 136{\cdot}5^0$ (i. D.).

Dichten nach Perkin[1]).

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
15·65	2·975	2·982	0·05755	1·1917	33·67	1046·5	2·67
26·9	2·900	2·907	0·05610	1·1788	32·46	1016·5	2·74
56·7	2·700	2·707	0·05225	1·1358	29·13	934·92	
75·8	$2{\cdot}572_5$	$2{\cdot}579_5$	0·04978				
98·8	2·420	2·427	0·04684				

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000129; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0266; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 13{\cdot}0;$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}107 \text{ (bei } 21{\cdot}3^0\text{)}; \quad = 0{\cdot}112 \text{ (bei } 41{\cdot}8^0\text{)};$$

$$\left(\gamma - \frac{\partial\gamma}{\partial t}T\right) = 64{\cdot}53 \text{ (bei } 21{\cdot}3^0\text{)}; \quad = 66{\cdot}02 \text{ (bei } 41{\cdot}8^0\text{)};$$

33. Chlormaleïnsäurediäthylester, $C_8H_{11}O_4Cl$. $M = 206{\cdot}55$.

Präparat Walden; $Ep._{19} = 125{\cdot}5^0$ (i. D.).

$d_{4\ vak.}^{25{\cdot}0} = 1{\cdot}1914$; $d_{4\ vak.}^{50{\cdot}0} = 1{\cdot}1636$; $d_{4\ vak.}^{75{\cdot}0} = 1{\cdot}1353$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
15·5	$2{\cdot}922_5$	$2{\cdot}929_5$	0·05654	1·2018	33·35	1032·0	2·60
26·3	2·855	2·862	0·05524	1·1900	32·26	1003·9	2·53
50·0	2·700	2·707	0·05225	1·1636	29·84	942·47	2·44
70·75	$2{\cdot}572_5$	$2{\cdot}579_5$	0·04978	1·1397	27·85	891·79	2·48
97·05	2·405	2·412	0·04655	1·1096	25·35	826·45	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000122; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0253; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 12{\cdot}4;$$

[1]) Journ. Chem. Soc. London **53**, 701 (1888).

$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0980$ (im Mittel; $\begin{cases} = 0{\cdot}1008 \text{ (bei } 38{\cdot}45^0); = 0{\cdot}0969 \text{ (bei } 60{\cdot}7^0); \\ = 0{\cdot}1005 \text{ (bei } 83{\cdot}8^0); \end{cases}$

$\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta t}T\right) = 62{\cdot}4$ (bei $38{\cdot}45^0$); $= 62{\cdot}4$ (bei $83{\cdot}8^0$);

$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}54 - (t - 33{\cdot}3) . 0{\cdot}0011.$

34. Chlorfumarsäuredi-*l*-amylester, $C_{14}H_{23}O_4Cl$. $M = 290{\cdot}64$.

Präparat Walden; $Ep._{13} = 184{\cdot}5^0$—185^0.

$d^{25{\cdot}0}_{4\text{ vak.}} = 1{\cdot}0518$; $d^{50{\cdot}0}_{4\text{ vak.}} = 1{\cdot}0297$; $d^{75{\cdot}0}_{4\text{ vak.}} = 1{\cdot}0073$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
27·6	$2{\cdot}932_5$	$2{\cdot}939_5$	0·05674	1·0495	29·22	1241·7	
							2·85
55·0	2·770	2·777	0·05360	1·0253	26·97	1163·6	
							2·83
75·0	2·650	2·657	0·05128	1·0073	25·35	1107·1	
							2·79
100·7	$2{\cdot}497_5$	$2{\cdot}504_5$	0·04834	0·9838	23·34	1035·3	

$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000116$; $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0336$; $\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 16{\cdot}5$;

$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0824$ (bei $41{\cdot}3^0$); $= 0{\cdot}0806$ (bei $65{\cdot}0^0$); $= 0{\cdot}0783$ (bei $87{\cdot}85^0$);

$\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta t}T\right) = 53{\cdot}67$ (bei $55{\cdot}0^0$); $= 53{\cdot}06$ (bei $75{\cdot}0^0$);

$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}85 - (t - 40{\cdot}3^0) . 0{\cdot}0015.$

35. Malonsäuredi-*l*-amylester, $C_{13}H_{24}O_4$. $M = 244{\cdot}19$.

Präparat Walden; $Ep._{13} = 153{\cdot}5^0$—154^0.

$d^{25{\cdot}0}_{4\text{ vak.}} = 0{\cdot}9616$; $d^{50{\cdot}0}_{4\text{ vak.}} = 0{\cdot}9397$; $d^{75{\cdot}0}_{4\text{ vak.}} = 0{\cdot}9177$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
23·0	3·015	3·022	0·05832	0·9633	27·57	1104·5	
							2·69
43·4	$2{\cdot}882_5$	$2{\cdot}889_5$	0·05577	0·9455	25·88	1049·6	
							2·67
65·7	$2{\cdot}737_5$	$2{\cdot}744_5$	0·05297	0·9259	24·07	989·96	
							2·65
79·3	2·650	2·657	0·05128	0·9140	23·00	954·30	
100·4	2·510	2·517	0·04848	0·8954	21·35	897·83	

$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000127$; $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0311$; $\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 15{\cdot}3$;

$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0784$ ($83{\cdot}0^0$); $= 0{\cdot}0812$ ($54{\cdot}5^0$); $= 0{\cdot}830$ ($33{\cdot}2^0$);

$$\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta t}T\right) = 51{\cdot}84 \text{ (bei } 43{\cdot}4^0\text{)}; = 50{\cdot}74 \text{ (bei } 79{\cdot}3^0\text{)};$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}69 - (t - 33{\cdot}2^0).\,0{\cdot}0008.$$

36. Bernsteinsäuredi-*l*-amylester, $C_{14}H_{26}O_4$. $M = 258{\cdot}21$.

Präparat Walden; fraktioniert bei 129° und **ca.** 1 mm *Hg*.

$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9570$; $d^{50}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9358$; $d^{70}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9190$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{\text{exp.}}$	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17·0	3·130	3·137	0·06054	0·9638	28·64	1190·2	2·75
37·0	$3{\cdot}002_5$	$3{\cdot}009_5$	0·05808	0·9468	26·99	1135·1	2·75
64·6	2·825	2·832	0·05466	0·9235	24·78	1059·3	2·78
100·2	2·590	2·597	0·04993	0·8935	21·98	960·8	

Zwischen 17·0 und 64·6°:

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000124; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0319; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 15{\cdot}6; \quad \frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0811;$$

zwischen 64·6 und 100·2°:

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000128; \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0329; \quad \frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 16{\cdot}2; \quad \frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}0787;$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta t}T\right) = 52{\cdot}13 \text{ (bei } 37{\cdot}0^0\text{)}; = 51{\cdot}76 \text{ (bei } 64{\cdot}6^0\text{)}.$$

Für den normalen Siedepunkt $T_\sigma = 290^0 + 273^0 = 563^0$ berechnet sich:

$$a^2_\sigma = 0{\cdot}0257; \quad Ma^2 = 6{\cdot}636; \quad \frac{Ma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}0118.$$

Bevor wir zur Diskussion der durch die letztere Gruppe von Estern gegebenen Daten übergehen, sei kurz ihre Konstitution erwähnt. Die Maleïnsäure-, Chlormaleïnsäure- und Citraconsäureester gehören zum Typus

$$X.C.COOR$$
$$H.\ddot{C}.COOR.$$

X ist H bei den Maleïnsäure-, Cl bei den Chlormaleïnsäure- und CH_3 bei den Citraconsäureestern, während R eine der Alkylgruppen CH_3, C_2H_5, bzw. C_5H_{11} bezeichnet. Diese Ester gehören zur *cis*-Form, die Fumarsäure-, Chlorfumarsäure- und Mesaconsäureester dagegen stellen die entsprechenden *trans*-Formen dar:

$$X.C.COOR$$
$$RCOO.\ddot{C}.H$$

Allererst sei der Einfluss der Stereoisomerie behandelt. Es erweist sich, dass die Werte der verschiedenen kapillaren Grössen bei den beiden stereoisomeren *cis*- und *trans*-Formen wenig voneinander abweichen. Der Verlauf der Ma^2- und E_0-Kurven (als Funktion der Temperatur) ist fast parallel, dabei weisen die *cis*-Formen kleinere Werte für Ma^2, E_0 und γ bei den chlor-, bzw. methylsubstituierten Estern auf, während der zwei Wasserstoffatome enthaltende Maleïnsäurediäthylester das Gegenteil zeigt.

Der Ersatz des H durch CH_3 wirkt stark erhöhend auf die beiden Temperaturkoeffizienten und kaum auf γ beim Fall Maleïnsäurediamylester → Citraconsäurediamylester.

Maleïnsäurediamylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0309;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}67 \div 2{\cdot}64;$$

$$\gamma = 27{\cdot}70 \text{ (bei } 28{\cdot}7^0).$$

Citraconsäurediamylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0337;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}82 \div 2{\cdot}77;$$

$$\gamma = 27{\cdot}86 \text{ (bei } 24{\cdot}8^0).$$

Der Übergang von Chlorfumarsäuredimethylester zum -diäthylester, bzw. -diamylester, und vom Maleïnsäurediäthylester zum entsprechenden -diamylester wirkt gleichfalls stark erhöhend auf $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$, aber erniedrigend auf γ. Der Chlormaleïnsäurediäthylester zeigt wohl für γ einen bedeutend niedrigern Wert im Vergleich mit dem -dimethylester, einen kaum grössern für $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und, eigentümlicherweise einen kleinern für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$.

Chlorfumarsäuredimethylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0246;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}65 \div 2{\cdot}52;$$

$$\gamma = 37{\cdot}51 \text{ (bei } 20{\cdot}6^0);$$

Chlorfumarsäurediäthylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0266.$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}67,\ 2{\cdot}74;$$

$$\gamma = 33{\cdot}67 \text{ (bei } 15{\cdot}6^0).$$

Chlorfumarsäurediamylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0336;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}85 \div 2{\cdot}79;$$

$$\gamma = 29{\cdot}22 \text{ (bei } 27{\cdot}6^0).$$

Maleïnsäurediäthylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0246;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.52 \div 2.43;$$

$$\gamma = 32.31 \text{ (bei } 19.8^0\text{)}.$$

Maleïnsäurediamylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0309;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.67 \div 2.64;$$

$$\gamma = 27.70 \text{ (bei } 28.7^0\text{)}.$$

Chlormaleïnsäure-dimethylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0251;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.66 \div 2.59;$$

$$\gamma = 36.36 \text{ (bei } 20.3^0\text{)}.$$

Chlormaleïnsäure-diäthylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0253;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.60 \div 2.48;$$

$$\gamma = 32.26 \text{ (bei } 26.3^0\text{)}.$$

Zuletzt seien die Folgen der Chlorsubstitution an Stelle eines *H*-Atoms erwähnt; es tritt eine Erhöhung der Temperaturkoeffizienten, sowie auch von γ ein.

Maleïnsäurediäthylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0246;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.52 \div 2.43;$$

$$\gamma = 32.31 \text{ (bei } 19.8^0\text{)}.$$

Chlormaleïnsäurediäthylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0253;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.60 \div 2.48;$$

$$\gamma = 32.26 \text{ (bei } 26.3^0\text{)}.$$

Fumarsäurediäthylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0253;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.60;$$

$$\gamma = 31.56 \text{ (bei } 17.6^0\text{)}.$$

Chlorfumarsäurediäthylester:

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0266;$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.67, 2.74;$$

$$\gamma = 33.67 \text{ (bei } 15.6^0\text{)}.$$

Der Vergleich der charakteristischen kapillaren Grössen des Bernsteinsäurediamylesters mit denjenigen des Maleïnsäurediamylesters gibt abermals ein Bild von der Rolle der doppelten Kohlenstoffbindung. Weiter möge beachtet werden, dass der Malonsäurediamylester der nächste niedere Homologe des Bernsteinsäureesters ist.

Bernsteinsäurediamylester.

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0319 \quad (17 \div 64.6^0),$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.75$$

$$\gamma = 28.64 \quad \text{(bei } 17^0\text{)}.$$

Maleïnsäurediamylester.

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0309 \quad (28.7 \div 61.2^0),$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.67$$

$$\gamma = 28.64 \quad \text{(bei } 17.4^0\text{)}.$$

Malonsäurediamylester.

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0311 \qquad (23{\cdot}0 \div 65{\cdot}7^0),$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}68$$

$$\gamma = 27{\cdot}83 \quad \text{(bei } 17{\cdot}0^0\text{)}.$$

Während sich die Oberflächenspannungen kaum unterscheiden, bewirkt der Übergang von Malonsäure-, bzw. Maleïnsäurediamylester zum entsprechenden Bernsteinsäureester ein deutlich ausgesprochenes Ansteigen der beiden Temperaturkoeffizienten.

37. *o*-Phtalsäurediäthylester, $C_{12}H_{14}O_4$. $M = 222{\cdot}11$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{10} = 165^0$. Die Dichten nach Perkin[1]).

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
20·0	3·440	3·447	0·06653	1·1216	36·62	1244·2	
							2·99
31·4	$3{\cdot}357_5$	$3{\cdot}364_5$	0·06494	1·1117	35·43	1210·9	
							2·83
54·2	$3{\cdot}197_5$	$3{\cdot}204_5$	0·06185	1·0915	33·14	1146·3	
							2·67
77·8	3·045	3·052	0·05890	1·0704	30·95	1084·7	
							2·57
94·1	2·940	2·947	0·05688	1·0562	29·49	1042·7	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}000135 \text{ (bei } 42{\cdot}8^0\text{)}; \quad = 0{\cdot}000125 \text{ (bei } 66{\cdot}0^0\text{)}; \quad = 0{\cdot}000124 \text{ (bei } 86{\cdot}0^0\text{)};$$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0301 \text{ (bei } 42{\cdot}8^0\text{)}; \quad = 0{\cdot}0278 \text{ (bei } 66{\cdot}0^0\text{)}; \quad = 0{\cdot}0276 \text{ (bei } 86{\cdot}0^0\text{)};$$

$$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 14{\cdot}8 \text{ (bei } 42{\cdot}8^0\text{)}; \quad = 13{\cdot}6 \text{ (bei } 66{\cdot}0^0\text{)}; \quad = 13{\cdot}5 \text{ (bei } 86{\cdot}0^0\text{)};$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0{\cdot}101 \text{ (bei } 42{\cdot}8^0\text{)}; \quad = 0{\cdot}0927 \text{ (bei } 66{\cdot}0^0\text{)}; \quad = 0{\cdot}0896 \text{ (bei } 86{\cdot}0^0\text{)};$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta\gamma}{\delta t} T\right) = 64{\cdot}77 \text{ (bei } 54{\cdot}2^0\text{)}; \quad = 62{\cdot}92 \text{ (bei } 77{\cdot}8^0\text{)};$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}83 - (t - 42{\cdot}8^0) \,.\, 0{\cdot}006\,.$$

[1]) Journ. Chem. Soc. **69**, 1177 (1896).

38. *o*-Phtalsäuredi-l-amylester, $C_{18}H_{26}O_4$. $M = 306.21$.

Präparat Walden; $Ep._{40} = 225°$ (i. D.)

$d^{25.0}_{4\ vak.} = 1.0281$; $d^{50.0}_{4\ vak.} = 1.0087$; $d^{75.0}_{4\ vak.} = 0.9888$.

$r = 0.01930$.

$t°$	$h_{exp.}$	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
20.0	3.180	3.187	0.06151	1.0319	31.12	1385.5	3.11
51.5	2.982_5	2.989_5	0.05770	1.0075	28.53	1289.8	2.76
75.0	2.850	2.857	0.05514	0.9888	26.76	1224.9	2.60
100.4	2.715	2.722	0.05253	0.9682	24.97	1158.9	

$$\frac{\Delta a^2}{\Delta t} = 0.000121 \text{ (bei } 35.6°); \quad = 0.000109 \text{ (bei } 63.3°); \quad = 0.000103 \text{ (bei } 87.7°);$$

$$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0388 \text{ (bei } 35.6°); \quad = 0.0333 \text{ (bei } 63.3°); \quad = 0.0315 \text{ (bei } 87.7°);$$

$$\frac{\Delta V_m \cdot \gamma}{\Delta t} = 19.1 \text{ (bei } 35.6°); \quad = 16.3 \text{ (bei } 63.3°); \quad = 15.4 \text{ (bei } 87.7°);$$

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = 0.0822 \text{ (bei } 35.6°); \quad = 0.0754 \text{ (bei } 63.3°); \quad = 0.0707 \text{ (bei } 87.7°).$$

$$\left(\gamma - \frac{\delta \gamma}{\delta t} T\right) = 51.96 \text{ (bei } 51.5°); \quad = 52.21 \text{ (bei } 75.0°);$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 3.11 - (t - 35.75°) \cdot 0.0098.$$

In bezug auf die beiden Phtalsäureester sei auf den besonders beim Amylester stark ausgeprägten Einfluss der Temperatur auf die Grösse des Temperaturkoeffizienten hingewiesen. Auch kann man hier den Einfluss des Ersatzes der Äthylgruppen durch die asymmetrischen (optisch aktiven) Amylgruppen beobachten. Die Verminderung der Werte für γ und die Erhöhung der Werte für $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ ist sehr deutlich, für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ dagegen schwach ausgebildet.

Die umstehend mitgeteilten Werte für Benzoesäuremethylester zeigen, dass die Einführung des zweiten Carboxyesterrestes in Orthostellung in den Benzolring stark erhöhend auf die massgebenden Temperaturkoeffizienten wirkt.

Methylbenzoat[1]),

$C_6H_5COOCH_3$: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}022$ im Mittel; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}3$ im Mittel.

III. Allgemeine Diskussion.

Nachdem nun die Messungsresultate mitgeteilt sind und der Zusammenhang der für die einzelnen Gruppen von Flüssigkeiten erhaltenen Werte erörtert ist, seien noch einige allgemeine Fragen behandelt.

Bei der Angabe der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta a^2}{\Delta t}$, $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$, $\frac{\Delta VM\gamma}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ für jede einzelne untersuchte Flüssigkeit ist im allgemeinen ein einzelner Wert dann mitgeteilt, wenn der betreffende Temperaturkoeffizient innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs (gewöhnlich ca. 80°), innerhalb mehrerer Prozent konstant ist. Es zeigt sich nun, dass von den 31 neu untersuchten Flüssigkeiten, 21 eine (fast) lineare Temperaturfunktion der spezifischen (also auch der molaren) Kohäsion aufweisen. Triphenylphosphin zeigt ein Minimum, Triphenylstibin, Methylencyanid, Monochlorhydrin, Äthylacetat, Hydrozimtsäurepropylester, Phenylpropiolsäureisobutylester zeigen eine Zunahme des Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta a^2}{\Delta t}$ (und der ihm proportionalen Ausdrücke $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$, bzw. $\frac{\Delta V.\gamma}{\Delta t}$), dagegen Thiophenol und die beiden *o*-Phtalsäureester — eine Abnahme.

Der Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ bleibt bei Temperaturerhöhung entweder, in 13 Fällen, konstant, oder nimmt, in 12 Fällen, ab; Zunahmen von $\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ sind allein drei zu verzeichnen, desgl. zwei stärker schwankende Werte mit einem Minimum, bzw. Maximum (Triphenylphosphin, bzw. -stibin). Zur Illustrierung der Temperaturabhängigkeit von $\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ sind oben auch die Werte für die totale Oberflächenspannung $\left(\gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial t} T\right)$ angeführt: ihre angenäherte Unabhängigkeit von der Temperatur weist auf die angenäherte Konstanz von $\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ hin.

[1]) Th. Renard u. Ph. A. Guye, loc. cit. S. 104, 110.

Der Temperaturkoeffizient der freien molaren Oberflächenenergie $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ ist in 18 der 30 untersuchten Fälle angenähert konstant (Abweichung vom Mittel 1·5 %). Eine scharf ausgesprochene Zunahme bei steigender Temperatur erleidet $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ allein bei Methylencyanid, Phenylpropiolsäureisobutylester, Triphenylphosphin und Triphenylstibin, eine schwächere bei Äthyllaktat. Eine ausgesprochene Abnahme findet bei Thiophenol, *o*-Phtalsäurediäthylester und *o*-Phtalsäurediamylester statt, eine schwächere bei Zimtsäureäthylester, Chlorfumarsäuredimethylester, Äthylcyanacetat und Monoacetin.

Bisher ist von uns, namentlich bei den höher molekularen Flüssigkeiten, noch gar nicht die Frage der Bestimmung des Molekulargewichts auf Grund der kapillaren Grössen, speziell der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$, erörtert worden. Bekanntlich ist von Ramsay und Shields[1]) im Anschluss an die frühere Arbeit von Eötvös[2]) gezeigt worden, dass für die von ihnen untersuchten Flüssigkeiten mit normalen[3]) Molekeln der Temperaturkoeffizient der molaren Oberflächenenergie:

$$K_R = \frac{dE_0}{dt} = 2{\cdot}121 \text{ (im Mittel)}$$

ist; sinken die Werte, fällt also beim Experiment $K_R < 2{\cdot}121$ aus, dann

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Wied. Ann. **27**, 448—459 (1886).

[3]) In seiner „Bemerkung zu dem Gesetz von Eötvös" diskutiert A. Einstein [Ann. d. Phys. [4] **34**, 165—169 (1911)] die molekular-theoretischen Voraussetzungen der beiden Quotienten:

$$\frac{\left(\gamma - T\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)(Mv_\sigma)}{(ML - RT_\sigma)} \quad \text{und:} \quad \frac{\left(\gamma - T\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)(Mv_\sigma)^{2/3}}{(ML - RT_\sigma)};$$

L ist die Verdampfungswärme bei T_σ.

Sein Schluss, dass bei allgemeiner Gültigkeit des ersten Quotienten es unmöglich wäre, aus der Kapillaritätskonstanten einen Rückschluss auf das Molargewicht einer Flüssigkeit zu ziehen, ist wahrscheinlich so zu verstehen, dass zur Molargewichtsbestimmung allein die $(Mv)^{2/3}$ enthaltenden Ausdrücke ungeeignet sind, nicht aber die (Mv) enthaltenden. Auch sei hier auf die Einstein augenscheinlich unbekannte Prüfung der beiden Quotienten durch P. Walden [Ion **1**, 402—412 (1909)] hingewiesen.

[Vgl. auch die Notiz von O. Sackur im „Jahrbuch der Chemie" für 1910, S. 16 (1911)].

lassen sich associierte Moleküle annehmen, und der Associationsgrad x ergibt sich aus der Gleichung:

$$x = \left(\frac{2{\cdot}121}{K_R}\right)^{3/2}.$$

Bereits 1900 zeigten Dutoit und Friderich[1]), dass bei einer grössern Anzahl von Flüssigkeiten höhere Werte für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ vorkommen, sowie dass ein Anstieg dieses Temperaturkoeffizienten beim Übergang von den niedern Gliedern homologer Reihen zu höhern zu beobachten ist. Solcher Beispiele wurden im Laufe der nächsten Jahre noch viele gefunden; so sei hier, aus der Zahl der letzten Arbeiten, auf die von Turner und Merry[2]) über trivalente Stickstoffverbindungen und die von Walden[3]) hingewiesen. Beide Arbeiten sprechen sich für eine Inkonstanz von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ für normale Flüssigkeiten aus; aus diesem Grunde ist in unsern obigen Ausführungen allein der Einfluss der verschiedenen Substituenten betrachtet worden.

Fast alle von uns untersuchten Ester weisen Werte auf, die den Ramsay und Shieldsschen Normalwert von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ überschreiten, wie die beifolgende Zusammenstellung lehrt (vgl. Tabelle 39).

Tabelle 39.

	Name der Flüssigkeiten	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = K_R$
I. Gruppe.	Triphenylstibin	2·93 ÷ 3·51
	Triphenylphosphin	3·18 ÷ 3·32
	o-Phtalsäurediamylester	3·05 ÷ 2·60
	o-Phtalsäurediäthylester	2·86 ÷ 2·57
	Chlorfumarsäurediamylester	2·85 ÷ 2·79
	Benzophenon	2·82
	Citraconsäurediamylester	2·82
	Mesaconsäurediamylester	2·80 ÷ 2·84
	Bernsteinsäurediamylester	2·75
	Chlorfumarsäurediäthylester	2·72
	Hydrozimtsäureamylester	2·69 ÷ 2·65
	Malonsäurediamylester	2·67
	Hydrozimtsäurepropylester	2·67
	Hydrozimtsäureisopropylester	2·64 ÷ 2·67
	Maleïnsäurediamylester	2·66 ÷ 2·64

[1]) Loc. cit. S. 126.
[2]) Loc. cit. S. 2069—2083, besonders S. 2080.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 555—577 (1910).

	Name der Flüssigkeiten	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = K_R$
	Chlormaleïnsäuredimethylester	2·66 ÷ 2·59
	Chlorfumarsäuredimethylester	2·62 ÷ 2·52
	Chlormaleïnsäurediäthylester	2·52 ÷ 2·49
	Fumarsäurediäthylester	2·52 ÷ 2·48
	Maleïnsäurediäthylester	2·52 ÷ 2·45
	Zimtsäureäthylester	2·51 ÷ 2·42
	Zimtsäuremethylester	2·38
	Phenylpropiolsäureäthylester	2·32 ÷ 2·30
	Phenylpropiolsäureisobutylester	2·21 ÷ 2·33
II. Gruppe.	Thiophenol	2·27 ÷ 2·05
	Symmetrisches Diäthylsulfit	2·17
	Asymmetrisches Diäthylsulfit	1·96
	Äthylcyanacetat	1·92 ÷ 1·84
	Äthyllaktat	1·88 ÷ 1·94
	Monoacetin	1·66 ÷ 1·60
	Monochlorhydrin	1·43 ÷ 1·47
	Methylencyanid	1·10 ÷ 2·20

Da die Ramsay-Shieldssche Methode zur Ermittlung des Molargewichts bei den höhermolekularen Stoffen augenscheinlich versagt, sei der Vergleich bei den entsprechenden normalen Siedetemperaturen durchgeführt, und hierbei die Zunahme der Komplexität der Moleküle berücksichtigt. Diese Bedingungen erfüllt die Gleichung[1]):

$$\frac{Ma_\sigma^2}{T_\sigma} = 0{\cdot}00435 \log T_\sigma,$$

die sich innerhalb eines Temperaturbereichs von 500° bewährt; Ma_σ^2 ist die molare Kohäsion bei der absoluten normalen Siedetemperatur T_σ.

In beigegebener Tabelle 40 sind für diejenigen, aus der Zahl von uns untersuchten Flüssigkeiten, deren normale Siedetemperaturen wenigstens angenähert ermittelt werden konnten, die aus den Versuchsdaten berechneten Werte von $\frac{Ma^2}{T_\sigma}$ mit „exp.“, die auf Grund der oben angeführten Formel erhaltenen Werte dagegen mit „kalk.“ bezeichnet.

Die Anwendung der Ramsay-Shieldsschen Formel lässt diese Flüssigkeiten (bis auf Äthyllaktat, Äthylcyanacetat und das asymmetrische Diäthylsulfit) als dissociiert erscheinen; die Tabelle hingegen zeigt, dass, bis auf das einen um 7 % zu hohen Quotienten gebende Thiophenol, die übrigen Flüssigkeiten entweder als normal oder associiert zu betrachten sind. Lassen wir einen Fehler von 6 % bei der Extrapolation zu, so erscheinen nach dieser Formel als stark associiert:

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 199 (1908).

Äthylencyanacetat (Associationsfaktor $x = 2$), und eventuell als schwach associiert: Äthyllaktat (Hydrozimtsäureisopropylester), sowie asymmetrisches und symmetrisches Diäthylsulfit. Dies sind Stoffe, die bereits zum grössten Teil durch die höhern Werte ihrer Dielektrizitätskonstanten auffielen.

Tabelle 40.

Name der Flüssigkeit	Siedepunkt T_σ	$\frac{Ma^2}{T_\sigma}$ exp.	$\frac{Ma^2}{T_\sigma}$ kalk.	$\frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma}$ exp.
Äthyllaktat	427	0·0100	0·0114	4·93
Symmetrisches Diäthylsulfit	434	0·0106	0·0115	5·18
Thiophenol	442	0·0123	0·0115	6·03
Äthylcyanacetat	480	0·0059	0·0117	2·90
Asymmetrisches Diäthylsulfit	486	0·0106	0·0117	5·19
Maleïnsäurediäthylester	495	0·0112	0·0117	5·48
Chlorfumarsäuredimethylester	497	0·0111	0·0117	5·66
Hydrozimtsäureisopropylester	(524)	0·0108	0·0118	5·29
Zimtsäuremethylester	533	0·0118	0·0118	5·48
Hydrozimtsäurepropylester	535	0·0118	0·0119	5·77
Phenylpropiolsäureäthylester	(535)	0·0118	0·0119	5·62
Zimtsäureäthylester	544	0·0113	0·0119	5·55
Maleïnsäurediamylester	(565)	0·0121	0·0120	5·94
Hydrozimtsäureamylester	(567)	0·0115	0·0120	5·63
Benzophenon	579	0·0115 (0·0121 *D.-Fr.*)	0·0120	5·64
Bernsteinsäurediamylester	563	0·0118	0·0120	5·82

Es sei daran erinnert, dass seinerzeit als Mittelwert[1]) für die molare Kohäsion $\frac{Ma^2}{T_\sigma} \sim 0{\cdot}0116$, sowie für das Produkt $\frac{V_m \cdot \gamma}{T} \sim 5{\cdot}64$ gefunden wurde, sofern es sich bei der Siedetemperatur um normale (nichtassociierte) Medien handelt. Wir erkennen unschwer, dass im Gegensatz zu den K_R-Werten Ramsays (welche auf einen Zerfall der meisten Ester hinweisen) nach den obigen Daten für $\frac{Ma^2}{T_\sigma}$ und für $\frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma}$ dieselben Ester, mit Zugrundelegung derselben kapillaren Werte, sich genau so verhalten wie alle die Medien, für welche $K_R = 2{\cdot}12$ gefunden wird.

Während sich die eben angewandte Waldensche Beziehung auf die normale Siedetemperatur T_σ unter 760 mm *Hg* Druck bezieht, haben Dutoit und Mojoïu[2]) eine für normale Flüssigkeiten geltende

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 183, 205 (1908).

[2]) Loc. cit. S. 174.

Gleichung zwischen molarer Kohäsion Ma^2, Temperatur T und Dampfdruck p (bis ca. 2 Atm.) aufgestellt. Diese:

$$\frac{Ma^2}{T} = 0{\cdot}006\,(4{\cdot}8 - \log p)$$

lautende Beziehung hat eine wesentlich auf Flüssigkeiten mit T_σ zwischen 350 bis 500° beschränkte Gültigkeit. Bei $p = 760$ wird nämlich $\frac{Ma^2}{T_\sigma}$ $= 0{\cdot}00115$ und ergibt dementsprechend viel zu grosse Werte dieses Temperaturquotienten für Flüssigkeiten von niederem Siedepunkt, z. B. für die verflüssigten Gase. Für diejenigen der von uns untersuchten Ester, für welche die Siedetemperaturen bei vermindertem Druck in der Nähe von 100° liegen, schien die Berechnung des Molargewichts auf Grund der Dutoit-Mojoïuschen Formel geboten. Nachstehende Tabelle 41 enthält die durch Extrapolation erhaltene, der Siedetemperatur T beim Druck p mm Hg entsprechende spezifische Kohäsion a_T^2, sowie das hieraus berechnete Molekulargewicht $M_{\text{kalk.}}$ neben dem normalen M (nach der chemischen Formel).

Tabelle 41.

Name der Flüssigkeit	T	p	a_T^2	$M_{\text{kalk.}}$	M
Äthylcyanacetat	371·5	15	0·05529	221	113
Monoacetin	406	2·5	0·05884	182	134
Asymmetrisches Diäthylsulfit	394·5	25	0·04893	164	138
Maleïnsäurediäthylester	391	15	0·04394	179	172
Phenylpropiolsäureäthylester	416	12	0·05046	184	174
Chlormaleïnsäuredimethylester	379	18	0·04563	177	179
Chlorfumarsäuredimethylester	388	18	0·04595	180	179
Hydrozimtsäurepropylester	408	9·5	0·05151	181	192
Hydrozimtsäureisopropylester	399	11	0·05025	179	192
Chlormaleïnsäurediäthylester	398	19	0·04313	195	207
Chlorfumarsäurediäthylester	409	19	0·04198	206	207
Malonsäurediamylester	427	13	0·04165	226	244
Bernsteinsäurediamylester	402	1	0·04616	251	258

Wir sehen also, dass, abgesehen von den drei ersten, bereits nach Ramsay-Shields associierten Flüssigkeiten, die übrigen neun — falls ein Fehler bis 6% zugelassen wird — entweder schwach associiert (Malonsäurediamylester, Hydrozimtsäureisopropylester) oder normal erscheinen. Dabei liegen ihre Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ zwischen 2·30 und 2·72. Schon Dutoit und Mojoïu haben konstatieren können, dass einige nach Ramsay-Shields als dissociiert (oder normal) zu be-

trachtende Flüssigkeiten nach ihrer Regel sich als normal (oder associiert) erwiesen. (Z. B. Benzophenon ist nach Dutoit und Mojoïu normal, während $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}62$, bzw. $2{\cdot}82$.)

Hier sei noch besonders die Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit denen der Anwendung der Waldenschen Formel betont, was wegen des oben angegebenen Zusammenhangs beider Formeln verständlich erscheint.

Neben diesen Methoden zur Prüfung der normalen Molekulargrösse all der durchgesprochenen Stoffe mit übernormalem K_R-Wert sei noch auf ein anders geartetes Verfahren hingewiesen.

Bei Kenntnis der kritischen Temperatur der hochmolekularen Flüssigkeiten könnte der Versuch gemacht werden, den mittlern Wert für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ zwischen der kritischen und der Versuchstemperatur zu ermitteln. Da die Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ für die hochmolekularen normalen Flüssigkeiten in der Nähe der Zimmertemperatur eine Abnahme mit zunehmender Temperatur[1]) zeigen, so wird dieser mittlere Wert für $\frac{\Delta E_0}{t\Delta}$ bedeutend kleiner als der bei tieferer Temperatur ermittelte ausfallen und sich dadurch dem Normalwert von Ramsay-Shields stark nähern.

Eine von Batschinski[2]) aufgestellte Gleichung gestattet die Ermittlung der kritischen Temperatur T_k aus dem Koeffizienten der innern Reibung η bei der Temperatur T und der Dichte der Flüssigkeit d_0 bei 0^0:

$$T_k = 19{\cdot}4 \left[\frac{(\eta T^3)^2}{d_0}\right]^{1/7}.$$

Diese Formel ist auf Grund der Daten von 33 angenähert normalen Flüssigkeiten, deren kritische Temperaturen zwischen 415 und 670^0 liegen, aufgestellt worden. Eine bei der Aufstellung dieser Formel von Batschinski gemachte Voraussetzung ist, dass die kritische Dichte ein Drittel der bei 0^0 beträgt; diese Regel gilt aber nur für Stoffe mit einer um 550^0 liegenden kritischen Temperatur. Trotz dieser Bedenken schien ein Versuch der Berechnung von T_k für die paar hochmolekularen

[1]) Auch die Versuche von Frl. Przyluska [Journ. Chim. Phys. **7**, 511—533 (1909)] sprechen für eine Abnahme von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ mit steigender Temperatur.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 671—672 (1911).

Flüssigkeiten, von welchen die notwendigen Daten bereits vorlagen, geboten[1]).

Tristearin[2]), $d_0 = 0{\cdot}9144$ (extrapoliert):

$T = 343^0$ und $\eta = 0{\cdot}1741$ ergeben $T_k = 1776$
$T = 363^0$ „ $\eta = 0{\cdot}0946$ „ $T_k = 1567$ } i. M. $T_k = 1670$

Tripalmitin[2]), $d_0 = 0{\cdot}9280$ (extrapoliert).

$T = 343^0$ und $\eta = 0{\cdot}1456$ ergeben $T_k = 1685$
$T = 363^0$ „ $\eta = 0{\cdot}0906$ „ $T_k = 1544$ } i. M. $T_k = 1615$

Triphenylstibin, $d_0 = 1{\cdot}4611$ (extrapoliert):

$T = 343^0$ und $\eta = 0{\cdot}0934$ ergeben $T_k = 1390$

Triphenylphosphin, $d = 1{\cdot}1286$ (extrapoliert):

$T = 373^0$ und $\eta = 0{\cdot}0462$ ergeben $T_k = 1270$.

Unter Verwendung der vereinfachten Ramsay-Shieldsschen Gleichung $E_{0_T} = k(T_k - T)$ ist der Wert für den mittlern Temperaturkoeffizienten k berechnet worden.

Tristearin,	$E_0 = 2777$	bei $T = 354^0$	$k = 2{\cdot}11$
Tripalmitin,	$E_0 = 2579$	bei $T = 350^0$	$k = 2{\cdot}04$
Triphenylstibin,	$E_0 = 1558$	bei $T = 340^0$	$k = 1{\cdot}48$
Triphenylphosphin,	$E_0 = 1405$	bei $T = 369^0$	$k = 1{\cdot}56$

Falls die Batschinskische Formel auch nur annähernd richtige Werte für T_k ergibt, so müssten die Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ bei höherer Temperatur einen sehr bedeutenden Abfall erleiden, um zu den geringen berechneten Mittelwerten k zu führen. Es ist bemerkenswert, dass diese Werte k in der Nähe des Ramsay-Shieldsschen Normalwerts (2·12) liegen, bzw. mit ihm zusammenfallen.

Wegen des zu geringen Temperaturintervalls, in dem die Batschinskische Formel geprüft worden, wollen wir in den berechneten Mittelwerten für k kein wesentliches Argument für die angenähert normale Natur dieser vier Stoffe sehen; auf einen Zerfall z. B. des Tristearins und Tripalmitins, wie er auf Grund der direkten Daten von $K_R = \frac{\Delta E_0}{\Delta t} \sim 5{\cdot}5$ (statt $K_R = 2{\cdot}121$) gefolgert werden könnte, weist jedoch auch diese Methode nicht hin.

[1]) Herr F. Dreyer in St. Petersburg hatte die Liebenswürdigkeit, auf das bei den Triglyceriden sich ergebende Resultat uns aufmerksam zu machen.

[2]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 560 und 564—565 (1910).

Unter den von uns behandelten Flüssigkeiten befinden sich mehrere, die auch unterkühlt, also unter ihrem Schmelzpunkt untersucht werden konnten. Für Stoffe mit wenig komplexem Molekül gilt die empirische Regel[1]), dass der Quotient:

$$\frac{Ma^2}{T_{kp}} \sim 0{\cdot}0365$$

ist; hierbei bedeutet a^2 die spezifische Kohäsion der betreffenden Flüssigkeit bei der absoluten Schmelztemperatur T_{kp}. Es ist von Interesse, zu prüfen, ob nun dieser Temperaturquotient, ähnlich wie $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ bei den höhermolekularen Stoffen, inkonstant ist. In der nachstehenden Tabelle sind auch die zwei hochmolekularen Triglyceride zum Vergleiche herangezogen.

Name des Stoffs	T_{kp}	$\frac{Ma^2}{T_{kp}}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
Tristearin	344	0·169	5·86
Tripalmitin	338	0·155	5·13
Triphenylstibin	323	0·0634	(2·98)
Triphenylphosphin	353	0·0526	3·35
Zimtsäureäthylester	280	0·0466	2·60
Zimtsäuremethylester	309	0·0364	2·39
Methylencyanid	306	0·0203	1·10

Die Symbasie zwischen $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ beim T_{kp} und $\frac{Ma^2}{T_{kp}}$ lässt sich nicht verkennen. (Triphenylstibin weist zwischen 60 und 100° einen um 3·5 schwankenden Wert für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ auf.)

Kurze Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe der Steighöhenmethode ist die Oberflächenspannung der Grenzschicht flüssige Phase—Luft bei mindestens vier verschiedenen Temperaturen innerhalb 0 und 100° für 38 (zum grössern Teil höhermolekulare) Flüssigkeiten bestimmt worden.

2. Für 23 von diesen Stoffen, für welche nicht genügend Daten vorlagen, sind auch Dichtebestimmungen ausgeführt worden.

3. Für die 31 zum ersten Male auf ihre kapillaren Eigenschaften untersuchten Flüssigkeiten sind Angaben über die jeder Untersuchungstemperatur entsprechenden spezifischen Kohäsionen, freien Ober-

[1]) P. Walden, Z. f. Elektroch. 14, 715—718 (1908).

flächenspannungen und freien molaren Oberflächenenergien gemacht; gleichfalls sind auch deren Temperaturkoeffizienten angegeben.

4. Falls normale Siede-, bzw. Schmelztemperaturen bekannt, sind die diesen Temperaturen entsprechenden kapillaren Grössen, sowie deren Temperaturquotienten berechnet worden.

5. Es ist der Einfluss des Ersatzes von *N* durch *P*, bzw. *Sb*, von *O* durch *S* und von *H* durch *CN*, bzw. *OH* auf die charakteristischen kapillaren Grössen behandelt; weiter ist die gegenseitige Substitution von CH_3 und seiner nächsten Homologen, von C_6H_5 und von *Cl* diskutiert, endlich die Rolle von doppelten, bzw. dreifachen *C*-Bindungen, sowie von Struktur-, bzw. Stereoisomerie besprochen.

6. Beim grössern Teile (23 Stoffe) der untersuchten Flüssigkeiten überschreitet der Wert der Temperaturkoeffizienten der freien molaren Oberflächenenergie den Ramsay-Shieldsschen Normalwert, d. h. $K_E = \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}30$ bis $3{\cdot}51$.

7. Die Anwendung der Waldenschen Temperaturfunktion (zur Ermittlung des Molargewichts) des Quotienten aus molarer Kohäsion und absoluter normaler Siedetemperatur lässt im Gegensatz zur Ramsay-Shieldsschen Methode die verwendbare Daten bietenden Flüssigkeiten als normal, bzw. associiert erscheinen. Dasselbe Resultat ergibt auch die Dutoit-Mojoïusche Dampfdruckfunktion des Temperaturquotienten der molaren Kohäsion.

Riga, Physiko-chem. Laboratorium des Polytechnikums,
7. Februar 1912.

Über die Dimorphie der Ölsäure.

Von

Aage Kirschner.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 12.)

Bei einem Versuch der Darstellung reiner Ölsäure aus den im Handel vorkommenden unreinen Präparaten hatte ich die Säure über Nacht in flachen Schalen in einem Raum von der Temperatur 8° bis 10° stehen lassen. Am folgenden Morgen zeigten sich in der Ölsäure viele grössere und kleinere Kristallgruppen, die langsam heranwuchsen und sich schliesslich über die ganze Schale verbreiteten.

Bei Zusatz einer geringen Menge dieser Kristalle zu flüssiger Ölsäure, die auf eine Temperatur abgekühlt war, die über dem gewöhnlichen Schmelzpunkt liegt, kristallisierte die Ölsäure schnell als eine weisse Kristallmasse, die einen höhern Schmelzpunkt zeigte als den der Ölsäure, welche ohne Impfen kristallisiert war. Durch Schmelzen dieser Kristallmasse und schnelle Kühlung in Eis bekam ich Kristalle von der Säure mit dem niedrigen Schmelzpunkt.

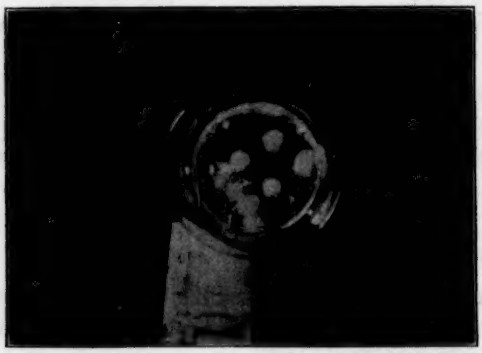
Die Ölsäure ist also dimorph.

Die Säure mit dem höhern Schmelzpunkt kristallisiert als eine weisse Kristallmasse, die aus sehr kleinen Kristallen besteht, während die mit dem niedrigen Schmelzpunkt die bekannten wasserhellen Kristalle bildet.

Die Figur zeigt eine Aufnahme der Schale, die am selben Morgen gemacht wurde; sie zeigt viele weisse Kristalldrusen verschiedener Grösse und dazwischen Kristalle von der Säure mit dem niedrigen Schmelzpunkt.

Trotz vieler Mühe habe ich die Ölsäure noch nicht rein bekommen können. Kahlbaums reinstes Präparat ist nicht rein, erstens weil zwei Präparate nicht bei derselben Temperatur kristallisierten, zweitens weil sich beim Stehen in längerer Zeit bei ca. 8° aus der flüssigen Ölsäure eine Verbindung in nicht unbedeutender Menge ausscheidet. Die auf diese Weise gereinigte Lösung ist natürlich noch immer eine gesättigte

Lösung von dieser Verbindung in Ölsäure. Die Verbindung gab dieselbe Jodzahl wie Ölsäure und zeigte sich unter dem Mikroskop der Elaidinsäure ganz ähnlich.



W. Fahrion[1]) hat aus einer Ölsäure auf dieselbe Weise eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Verbindung bekommen, und er hat sie als Stearinsäure bestimmt.

Ich versuchte jetzt, durch teilweises Kristallisieren in der neuen Form und nachfolgendes Zentrifugieren die Ölsäure zu reinigen. Dabei bekam ich immer höhere Schmelzpunkte für die Säure, ohne jedoch von zwei nacheinander vorgenommenen Kristallisationen konstante Schmelzpunkte zu bekommen oder denselben Schmelzpunkt für die feste Kristallmasse und den flüssigen Anteil. So hatte eine Ölsäure die Schmelzpunkte 9·8° und 12·5° bis 13°. Durch Reinigung auf die oben erwähnte Weise erreichte ich ein Produkt mit den Schmelzpunkten 11·6° und 14·6°. Der Schmelzpunkt stieg aber beständig durch mehrmalige Reinigung, und als er auf 16° kam, war für weitere Reinigung nichts mehr übrig.

Spontan kristallisiert die Ölsäure leicht in der Form mit dem niedrigen Schmelzpunkt.

Die Temperatur, bei welcher die Ölsäure spontan Kristalle bildet, steigt mit der Reinheit der Säure. Aber auch die Zeit wirkt auf die spontane Kristallisation. In Eis kristallisierte ein Ölsäurepräparat nach einigen Minuten spontan, während es nach mehrstündigem Stehen bei 8° flüssig blieb und erst nach Stehen bei derselben Temperatur über Nacht erstarrt war. Eine bestimmte Temperatur für die spontane Kristallisation, die nach Gottlieb[2]) bei 4° erfolgt, lässt sich also nicht angeben. Ob es bei der Ölsäure ein metastabiles Gebiet gibt, in dem sie

[1]) Chem.-Ztg. **33**, 429.

[2]) Lieb. Ann. **57**, 43 (1846).

sich unbegrenzt überkaltet hält, kann ich nicht sagen, da ich bis jetzt keine Gelegenheit hatte, eine konstante niedrige Temperatur längere Zeit zu halten.

Wenn die überkalteten Präparate geimpft werden, erstarren sie natürlich sogleich.

Vielleicht verhält sich die reine Ölsäure, wenn sie einmal dargestellt wird, abweichend von meinen mehr oder weniger reinen Präparaten.

In der Form mit dem höhern Schmelzpunkte scheint die Ölsäure, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, nur spontan zu kristallisieren, wenn sie eine gewisse Reinheit erreicht hat.

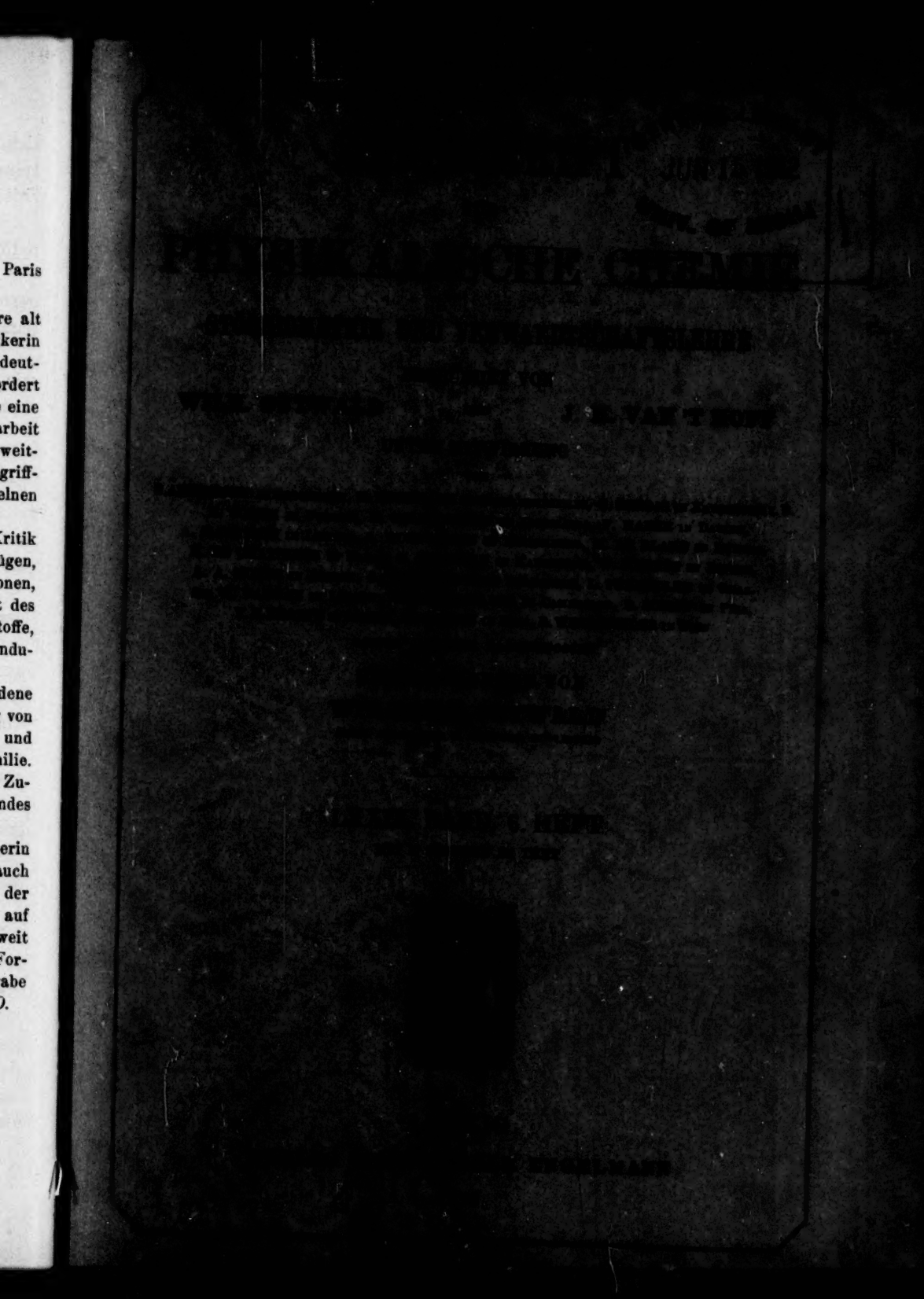
Bücherschau.

Traité de Radioactivité par Madame P. Curie. 2 Bände. 426 u. 548 S. Paris Gauthiers-Villars, 1910.

Das grosse neue Gebiet der Radioaktivität, das wenig über zehn Jahre alt ist, findet sich hier in zusammenfassender Weise dargestellt von der Entdeckerin des Radiums selbst. Dieses neue Forschungsgebiet zeigt in ganz besonders deutlicher Weise den Zusammenhang der Physik mit der Chemie. Denn es erfordert auf der einen Seite eine gewisse Kenntnis der Elektrik, auf der andern Seite eine nicht unerhebliche Geschicklichkeit in chemischer Technik. Dank der Mitarbeit einer grossen Zahl hervorragender Forscher ist das Gebiet gegenwärtig schon weitgehend entwickelt und besitzt auch in der Transformationstheorie eine begriffliche Grundlage, welche die Übersicht und die Zusammenfassung der einzelnen Tatsachen gestattet.

Gegenüber einem Werk aus der Hand der Entdeckerin selbst hat die Kritik zu schweigen, und der Bericht hat sich mit der Mitteilung dessen zu begnügen, was in dem Buche dargeboten wird. Die Kapitel behandeln Ionen und Elektronen, die Methode zum Studium und der Messung der Radioaktivität, Radioaktivität des Uraniums und des Thoriums, radioaktive Mineralien, die neuen radioaktiven Stoffe, Radioaktivität von begrenzter Dauer, radioaktive Gase und Emanationen, die induzierte Radioaktivität, Theorie der Transformation der radioaktiven Körper.

Im zweiten Bande wird behandelt: die Natur der Strahlungen, verschiedene Erscheinungen, die sich in Gegenwart radioaktiver Stoffe zeigen, Entwicklung von Wärme durch die radioaktiven Stoffe, Uranium und seine Familie, Radium und seine Familie, Polonium, Thorium und seine Familie, Aktinium und seine Familie. Radioaktive Mineralien, Herstellung des Radiums, des Ioniums, Analogien und Zusammenhänge der Familien der radioaktiven Elemente. Radioaktivität des Windes und der Atmosphäre. Den Schluss bildet eine Tafel numerischer Daten.

Die Darstellung schliesst sich den Vorlesungen an, welche die Verfasserin an der Sorbonne gehalten hat. Von der Mathematik wird ein geläufiger Gebrauch gemacht, und überall bilden die experimentellen Tatsachen die Grundlage der klaren Entwicklungen. Wir haben es hier somit mit einem Werke zu tun, auf welches insbesondere die Chemiker immer werden Bezug nehmen müssen, soweit sie sich mit den Besonderheiten der radioaktiven Stoffe, sei es für eigene Forschungen, sei es für den Unterricht vertraut machen wollen. Eine deutsche Ausgabe des Werkes ist in Vorbereitung. *W. O.*

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.